# ZUR POLYMORPHIE DES TITANDIOXIDS

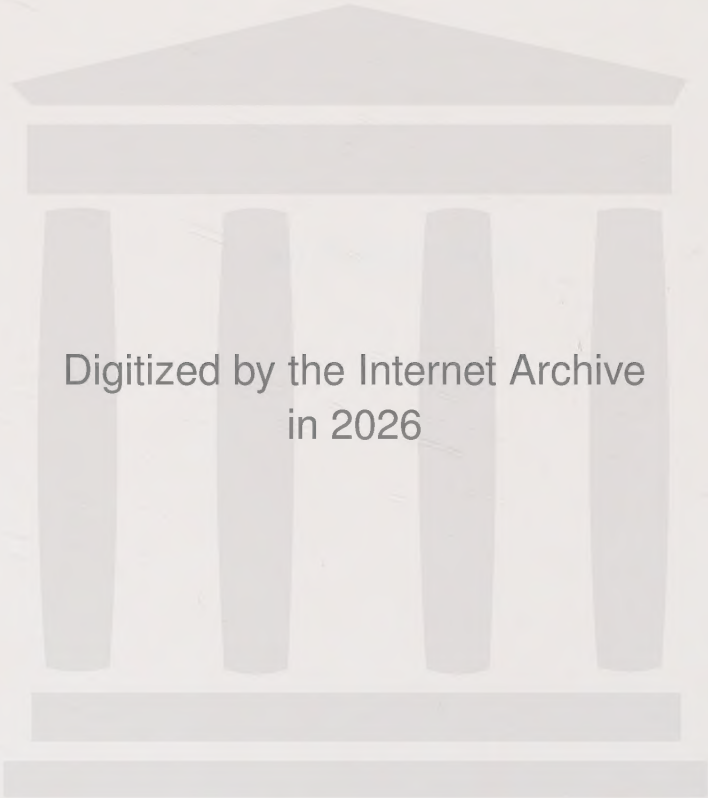
Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Karl-Heinz Ognibeni
aus Osterode am Harz

Göttingen 1974

Meiner lieben Ellen


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534917_0004

# ZUR POLYMORPHIE DES TITANDIOXIDS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Karl-Heinz Ognibeni
aus Osterode am Harz

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. E. Schwarzmann
Correferent: Prof. Dr. P. Süsse
Tag der mündlichen Prüfung: 1.11.74

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. Schwarzmann,

danke ich sehr für die Überlassung des Themas, für die zahlreichen Anregungen und sein immerwährendes Interesse an dieser Arbeit, sowie für die Betreuung und stete Förderung in dieser Zeit.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstatt unter Leitung von Herrn Feinmechanikermeister Friedrichs danke ich für die unermüdliche Hilfe bei Planung, Bau und Betreuung der Versuchsapparaturen.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts,

Herrn Prof. Dr. O. Glemser

danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung von Institutseinrichtungen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Schwarzmann im Anorganisch-Chemischen Institut in der Zeit vom März 1971 bis Juni 1974 durchgeführt.

INHALTSVERZEICHNIS


| | Seite |
|---|---|
| 1 Ziel der Arbeit | 1 |
| 2 Grundlagen der Hydrothermalsynthese | 3 |
| 2.1 Definition des Begriffs Hydrothermalsynthese | 3 |
| 2.2 Eigenschaften von Wasser unter hydrothermalen Bedingungen | 5 |
| 2.2.1 Füllgrad als f(T) | 5 |
| 2.2.2 Dichte als f(T) | 7 |
| 2.2.3 p-T-Diagramm als f(Füllgrad) | 8 |
| 2.2.4 Viskosität als f(d,T) | 10 |
| 2.2.5 Dielektrizitätskonstante als f(d,T) | 12 |
| 2.2.6 Ionenprodukt als f(d,T) | 14 |
| 2.3 Lösungsgleichgewichte im Temperaturgradienten | 16 |
| 2.4 Einfluß von Mineralisatoren | 17 |
| 2.5 Vergleich der Hydrothermalsynthese mit anderen Kristallzüchtungsverfahren | 18 |
| 3 Übersicht über das System Titan - Sauerstoff | 22 |
| 4 Apparativer Teil | 38 |
| 4.1 Konstruktion der Hydrothermalapparaturen | 38 |
| 4.1.1 Anordnung mit hängenden Autoklaven | 38 |
| 4.1.2 Anordnung mit stehenden Autoklaven | 40 |
| 4.1.3 Anordnung mit variabler Autoklavenneigung | 41 |
| 4.2 Konstruktion der Autoklaven | 43 |
| 4.3 Zum Problem der Temperaturmessung | 45 |
| 4.4 Zur Wahl des Ampullenmaterials | 47 |

Seite

5 Praeparativer Teil 49

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik bei der hydrothermalen Synthese und Auswertung der Versuche 49

5.2 Darstellung von amorphem $TiO_2$ 51

5.3 Versuche ohne Mineralisatoren 54

5.3.1 $TiO_2 + H_2O$ in $\Delta T = T_2 \longrightarrow T_1$ 57

5.3.2 $TiO_2 + H_2O$ in $\Delta T = T_1 \longrightarrow T_2$ 57

5.4 Versuche mit Mineralisatoren in $\Delta T = T_1 \longrightarrow T_2$ 63

5.4.1 $TiO_2 + NaOH + H_2O$ 70

5.4.2 $TiO_2 + NaF + NaOH$ 75

5.4.3 $TiO_2 + KF + H_2O$ 80

5.4.4 $TiO_2 + KF + NaOH$ 81

5.4.5 $TiO_2 + KF + KOH$ 82

5.5 Diskussion der Ergebnisse 83

6 Infrarotspektroskopische Untersuchungen 85

6.1 Infrarotspektren von Brookit 85

6.2 Über die Bindung des Wassers an Rutil 94

6.2.1 Thermischer Abbau mit Probe I 96

6.2.2 Thermischer Abbau mit Probe II 101

6.3 Diskussion der Ergebnisse 103

7 Synthese von Oxiden des niederwertigen Titans 105

8 Zusammenfassung 110

Lebenslauf

Literaturverzeichnis

## 1. Ziel der Arbeit

Titandioxid ist wegen seiner herausragenden optischen Eigenschaften eine Verbindung, die in Industrie und Technik ein weites Anwendungsgebiet gefunden hat. Die größte Bedeutung kommt dem $TiO_2$ als Pigment zu, als das es marktbeherrschend ist. Vielfältig sind auch seine Einsatzmöglichkeiten in der Elektrotechnik, besonders als Halbleiter.

Vom Standpunkt des Chemikers, insbesondere des Kristallchemikers, ist es bemerkenswert, daß nur Rutil, eine der drei natürlich auftretenden Modifikationen, in ausgedehntem Maße auf seine physikalischen Eigenschaften hin untersucht worden ist. Auch das so verschieden häufige Auftreten von Rutil, Anatas und Brookit in der Natur hat viele Forschergruppen dazu bewogen, die Stabilitätsverhältnisse der drei Modifikationen zu untersuchen. Der Weg der Kristallsynthese scheint der sicherste zu sein, Substanzen ohne Verunreinigungen physikalischen Messungen zugänglich zu machen. Bisher ist es aber nicht gelungen, Einkristalle von genügender Größe von Brookit zu züchten.

Nach eingehender Betrachtung der Paragenese der drei $TiO_2$-Modifikationen[1,2] sind von verschiedenen Seiten Vermutungen geäußert worden, daß Brookit in alkalischem Medium stabil sei, während Anatas sich in neutralem, Rutil in saurem Medium bilden kann[3,4]. Keesmann[5] hat in seinen hydrothermalen Untersuchungen am System $TiO_2$ - $Na_2O$ - $H_2O$ festgestellt, daß sich Brookit nur in Na-alkalischem Medium

bildet, und daraus geschlossen, daß Brookit eine Na-stabilisierte Form des $TiO_2$ sei. Nachdem Schwarzmann[1] als erster über eine röntgenographisch belegte Synthese von Brookit neben Anatas ohne Lösungsgenossen berichten konnten und ähnliche Ergebnisse später von Knoll und Kühnhold[6], Knoll[7-9], sowie Gladrow und Ellert[10] vorlagen, erschien das Problem der Brookitsynthese, insbesondere die Abhängigkeit der Brookitbildung von Alkalien als Lösungsgenossen, weitgehend ungeklärt. Ziel der vorliegenden Dissertation war es deshalb, zur Kenntnis der Bildungsbedingungen des Brookits beizutragen. Als Parameter bei der natürlichen Brookitbildung können Temperatur, Druck und Lösungsgenossen angenommen werden. Diese drei Parameter sind mit der Hydrothermaltechnik variierbar. Deshalb erscheint diese Methode geeignet, das gesteckte Ziel zu erreichen.

Die übrigen im System Titan-Sauerstoff auftretenden Verbindungen sind bisher durch Schmelzzüchtungsverfahren in kristalliner Form erhalten worden. Tieftemperaturmodifikationen sind auf diese Weise nicht zu synthetisieren. Ausgehend von sehr reaktionsfähigen Titanverbindungen sollten orientierende Versuche zur hydrothermalen Synthese solcher Tieftemperaturmodifikationen und auch der übrigen Phasen unternommen werden, um festzustellen, ob und welche Titan-Sauerstoffverbindungen hydrothermal darstellbar sind. Weiter galt es zu überprüfen, ob eine Brookitsynthese durch Oxidation sehr reaktionsfähiger und feinteiliger niederwertiger Ti-Verbindungen als Ausgangssubstanzen möglich ist.

## 2. Grundlagen der Hydrothermalsynthese

### 2.1. Definition des Begriffs hydrothermale Synthese

Unter hydrothermaler Synthese versteht man die Darstellung von Festkörpern aus hocherhitzten, wäßrigen Lösungen. Zusatzbedingung ist das Arbeiten in einem abgeschlossenen System. Als Folge dieser Bedingung erhält man über den Dampfdruck der Lösung Gesamtdrucke, die weit über 1 atm liegen. In der Mineralogie werden erhitzte, wäßrige Lösungen hohen Druckes im wesentlichen in zwei Gebiete unterteilt. Man spricht von einer hydrothermalen Lösung, wenn die experimentellen Bedingungen unterhalb denen des kritischen Punktes für diese Lösung liegen. Bei einer Versuchstemperatur oberhalb der kritischen Isotherme spricht man von pneumatolytischen Lösungen. Unterhalb der kritischen Temperatur können sich in einem abgeschlossenen System je nach Füllgrad Lösungsgleichgewichte zwischen fester und flüssiger Phase und zwischen fester und gasförmiger Phase einstellen. Oberhalb der kritischen Temperatur existiert nur noch gasförmige Phase, so daß sich lediglich Lösungsgleichgewichte zwischen fester und gasförmiger Phase einstellen können. Da am kritischen Punkt des Wassers keine Diskontinuität seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften besteht, soll in dieser Arbeit - auch in Anlehnung an die Fachliteratur - auf eine Unterscheidung der Begriffe hydrothermal und pneumatolytisch verzichtet werden. Es wird nur von hydrothermalen Lösungen die Rede sein.

Von einer ersten hydrothermalen Synthese berichtet DeSenaramount schon 1851[11]. In größerem Maße wird dieses Verfahren seit etwa 60 Jahren angewandt. Ab ca. 1950 steigt die Zahl der Publikationen stark an. An dieser Stelle sei auf einige wesentliche Übersichtsartikel hingewiesen[12-41].

Mit besonderem Erfolg wird die hydrothermale Synthese zur Züchtung von Kristallen sehr schwer löslicher Substanzen herangezogen, da sich unter hydrothermalen Versuchsbedingungen die Eigenschaften des Wassers als Lösungsmittel sehr stark zugunsten höherer Löslichkeit der Substanzen verändern. Wegen der auch bei hohem Druck und hoher Temperatur meist noch verbleibenden Schwerlöslichkeit bilden diese Substanzen verdünnte, wäßrige Lösungen, - zur hydrothermalen Kristallzüchtung sollten Löslichkeiten von ca. 1 % erreicht werden, und die Konzentrations-Temperaturbedingungen sollten stets im Ostwald-Miers-Bereich liegen - deren Zustandsverhalten auch im hydrothermalen Bereich von reinem Wasser wenig verschieden ist und somit in guter Näherung durch dessen Zustandswerte ersetzt werden kann.

Im folgenden sollen die Eigenschaften des Wassers unter hydrothermalen Bedingungen erläutert werden.

## 2.2 Eigenschaften von Wasser unter hydrothermalen Bedingungen

### 2.2.1 Füllgrad als f(T)

Bei der hydrothermalen Synthese arbeitet man zwangsläufig in geschlossenen Gefäßen (Autoklaven), also bei konstantem Volumen. Der Füllgrad wird hierbei definiert als Quotient aus Flüssigkeitsvolumen und Gefäßvolumen bei 20°C. Nach dieser Definition entspricht der Füllgrad auch der Gesamtdichte. In Abbildung 1 ist der Füllgrad in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen .

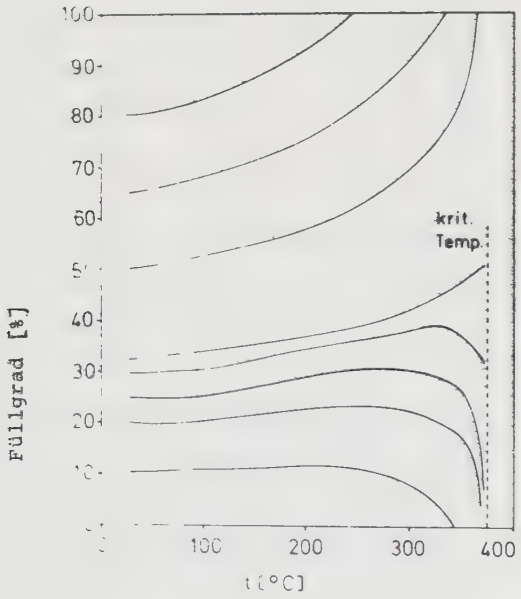



Abb. 1: Füllgrad als f(T) nach Daten von Mosebach (28), Nacken (19) und Laudise und Nielsen (40).

Die Angaben stammen von Mosebach[28], Nacken[29], Laudise und Nielsen[40]. In dieser Darstellungsweise gibt der Ordinatenabschnitt quantitativ die Lage der Phasengrenze flüssig-gasförmig für jede Temperatur wieder, wenn man sich als Versuchsanordnung einen senkrecht stehenden Autoklaven vorstellt. Der Füllgrad gibt so den oberen Meniskus der flüssigen Phase an, wobei der Ordinatenabschnitt 0 % den Boden des Reaktionsraumes und der Ordinatenabschnitt 100 % den Deckel des Raumes darstellt. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß der Flüssigkeitsmeniskus bei einem Füllgrad von 32,62 % bei 20°C mit zunehmender Temperatur bis zu einer Höhe von 51 % steigt. Dieser Punkt ist bei der kritischen Temperatur des Wassers, 374,2°C, erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet die Phasengrenze, und es existiert nur noch eine homogene, überkritische Dampfphase. Den Füllgrad von 32,62 % bezeichnet man deshalb als den kritischen Füllgrad. Unterhalb 32,62 % sinkt der Flüssigkeitsmeniskus mit steigender Temperatur, d.h. die Gasphase dehnt sich auf Kosten der flüssigen Phase aus und nimmt bei einem Füllgrad von 10 % schon bei 340°C den gesamten Raum ein. Oberhalb 32,62 % Füllgrad steigt der Flüssigkeitsmeniskus mit steigender Temperatur und verdrängt die Gasphase schließlich völlig. Bei einem Füllgrad von 90 % nimmt die fluide Phase schon bei 170°C den gesamten Raum ein.

2.2.2 Dichte als f(T)

Nach der im vorigen Kapitel gegebenen Definition des Füllgrades ist dieser der Gesamtdichte im Autoklavenraum gleichzusetzen. Die Kurve ABCDE in Abbildung 2 gibt die Dichte des Wassers bei Gleichgewichtsdruck wieder. Die Werte sind den VDI-Dampftafeln im Ullmann[42] entnommen.

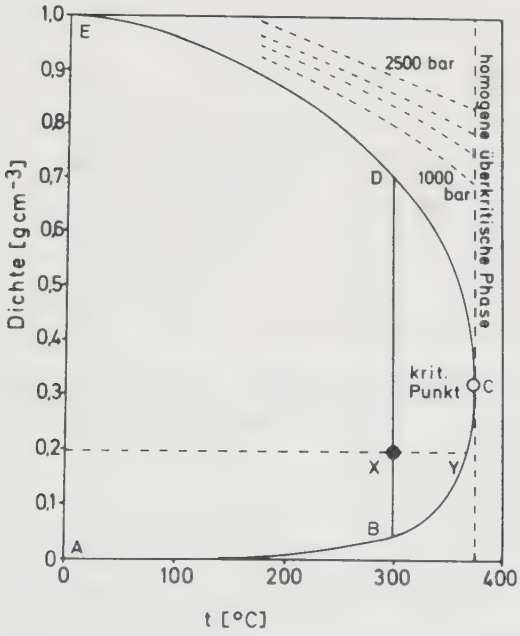



Abb. 2: Dichte des Wassers als f(T) nach Werten der VDI-Dampftafeln[42]

Wie in Abbildung 1 ist auch hier die homogene überkritische Phase bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes angegeben. Bei einem Füllgrad von 20 % und 300°C Versuchstemperatur (Punkt X) existieren im Autoklavenraum eine flüssige

Phase mit der Dichte 0,7 g/cm$^3$ und eine gasförmige Phase mit der Dichte 0,04 g/cm$^3$ (Punkte B und D). Die Strecken $\overline{BX}$ und $\overline{XD}$ geben außerdem die Mengenverhältnisse der nebeneinander vorliegenden Phasen wieder und zwar so, daß $\overline{BX}$ sich zu $\overline{XD}$ verhält wie die Menge der flüssigen Phase zur Menge der gasförmigen Phase. Erhitzt man die Lösung über 300°C bis zum Punkt Y, so liegt nur noch gasförmige Phase der Dichte 0,2 g/cm$^3$ vor, die Strecke $\overline{BX}$ ist 0 geworden.

Wie im Kapitel 4.1 noch beschrieben wird, war es apparativ möglich, die Versuche isobar durchzuführen. Aus diesem Grund sind in Abbildung 2 auch einige ausgewählte Isobare nach Meßwerten von Maier und Franck[27] eingezeichnet. Man sieht, daß oberhalb $T_K$ bei hohen Drücken die Dichte der Dampfphase nahe an die Dichte von flüssigem Wasser herankommt, so daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehr denen der Flüssigkeit als denen des Dampfes ähneln. Bei 500°C und 10 000 atm hat Wasserdampf immerhin die Dichte 1 g / cm$^3$, also die des flüssigen Wassers.

### 2.2.3 Das Druck-Temperatur-Diagramm des Wassers in Abhängigkeit vom Füllgrad

Werden hydrothermale Kristallzüchtungen in Autoklaven durchgeführt, die nicht an eine Druckregelapparatur angeschlossen sind, so muß man den gewünschten Enddruck über den Füllgrad einstellen. In welcher Weise der Druck vom Füllgrad und von der Temperatur abhängt, zeigen die Isochoren in Abbildung 3.

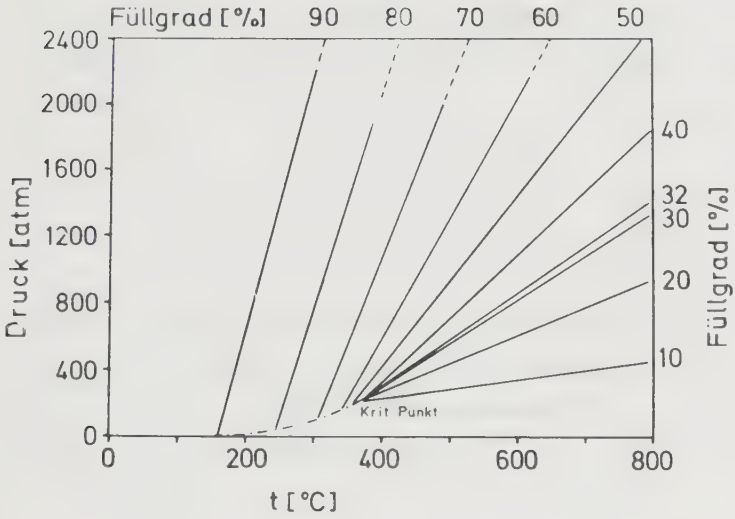



Abb. 3: p-T-Diagramm des Wassers in Abhängigkeit vom Füllgrad nach Kennedy (22)

Die strichpunktierte Linie gibt die Koexistenzkurve der flüssigen und gasförmigen Phase wieder. Sie führt stetig bis zum kritischen Punkt, der für Wasser bei 374 °C liegt. Die Stetigkeit im Kurvenverlauf bis 374 °C gilt aber nur für einen Füllgrad von 32,62 %. Bei $T_K$ beträgt der Druck dann 218 atm. Wählt man einen geringeren Füllgrad als 32 %, so wird die Dampfphase den ganzen Autoklavenraum schon vor Erreichen von $T_K$ ausfüllen. Bei weiterer Temperaturerhöhung über $T_K$ hinaus wird $d_p/d_T$ kleiner. Bei Füllgraden oberhalb 32 % nimmt die flüssige Phase schon vor Erreichen von $T_K$ den gesamten Reaktionsraum ein und $d_p/d_T$ wird sehr

viel größer. Nur beim kritischen Füllgrad verläuft die Isochore über $T_K$ hinweg stetig. Bei anderen Füllgraden ist eine abrupte Änderung des Verlaufes dort zu sehen, wo die Gasphase oder die flüssige Phase gerade verschwinden und der Druck nur noch von einer einzigen Phase im Reaktionsraum bestimmt wird.

### 2.2.4 Viskosität als f(d,T)

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers läßt sich gut beschreiben mit der Dichte als zweitem Parameter. In Abbildung 4 ist die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur durch zehn Isopyknen angegeben.

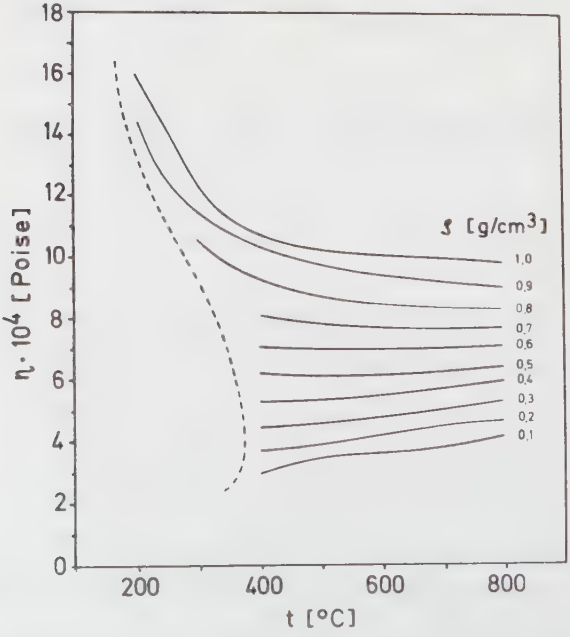



Abb 4: Die Viskosität des Wassers als f(d,F) nach Daten von Sigwart (43) und Franck (44)

Die Viskosität des Wassers unter Gleichgewichtsdruck ist von Sigwart[43] untersucht worden, die Werte für konstante Dichte stammen aus Ergebnissen von Franck[44]. Die gestrichelte Linie gibt wieder die Koexistenzkurve der flüssigen Phase mit der Dampfphase an. Bei konstanter Temperatur nimmt die Viskosität mit steigender Dichte zu. Bei konstanter Dichte oberhalb $0{,}7 g/cm^3$ fällt die Viskosität mit steigender Temperatur, wobei die Abnahme von der Gleichgewichtstemperatur bis ca. $400^{\circ}C$ sehr viel stärker ist als oberhalb $400^{\circ}C$. Bei kleineren Dichten als $0{,}7 g/cm^3$ nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur zu, allerdings nur sehr schwach, $d\eta/dT$ geht gegen Null. Eine wesentliche Änderung der Viskosität erreicht man also nur bei sehr hohen Füllgraden und Temperaturen bis $400^{\circ}C$.

Die Viskosität eines wäßrigen Mediums sagt etwas aus über die Beweglichkeit der Teilchen. Da man bei der hydrothermalen Synthese mit Temperaturgradienten, und daraus resultierend mit Konvektion - also Stofftransport - arbeitet, ist die Viskosität des transportierenden Mediums für die Transportrate maßgebend. Das transportierende Medium ist die flüssige oder die gasförmige Phase. Niedrige Viskosität führt zu hohen Transportraten, somit zu hohen Wachstumsgeschwindigkeiten des Kristalls. Um eine geringe Viskosität des Transportmittels zu erreichen, wäre es also günstig, einen niedrigen Füllgrad zu wählen.

Auf den Einfluß von thermodynamischen Größen auf die Transportrate soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Dieses Thema ist ausführlich behandelt worden von H. Schäfer in seinem Buch über Transportreaktionen[45]. Es sei nur erwähnt, daß das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie die Transportrichtung bestimmt - bei exothermen Reaktionen Transport von $T_1 \longrightarrow T_2$ ($T_2 > T_1$), bei endothermen Reaktionen Transport von $T_2 \longrightarrow T_1$ - und daß das Gleichgewicht zwischen zu transportierendem Bodenkörper und Transportmittel temperaturabhängig sein muß und nicht weit von Null entfernt liegen darf.

### 2.2.5 Dielektrizitätskonstante als f(d,T)

Wasser ist wegen seines ausgeprägten Dipolcharakters ein außerordentlich gutes Lösungsmittel für polare Substanzen. Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit der DK $\varepsilon$ von der Temperatur für konstante Dichten. Die Kurven sind nach Berechnungen von Franck[16,44], Quist und Marshall aufgestellt worden. Weitere Untersuchungen liegen vor von Akarlow und Oshry[41], sowie von Wyman[47]. Wieder zeigt die gestrichelte Linie die Gleichgewichtskurve flüssig-gasförmig. Bei konstanter Temperatur steigt die DK des Wassers mit zunehmender Dichte an. Um gute Lösungseigenschaften zu haben, sollte man also bei hohen Füllgraden arbeiten. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten der Viskosität. Ist ein Körper in Wasser relativ gut löslich, so kann man mit niedrigen Füllgraden arbeiten, um eine gute Transportrate zu haben und damit eine kurze Versuchsdauer. Bei schlechteren Löslichkeiten ist es ratsam, längere Versuchszeiten in Kauf zu nehmen, dafür aber durch eine höhere Dielektrizitätskonstante

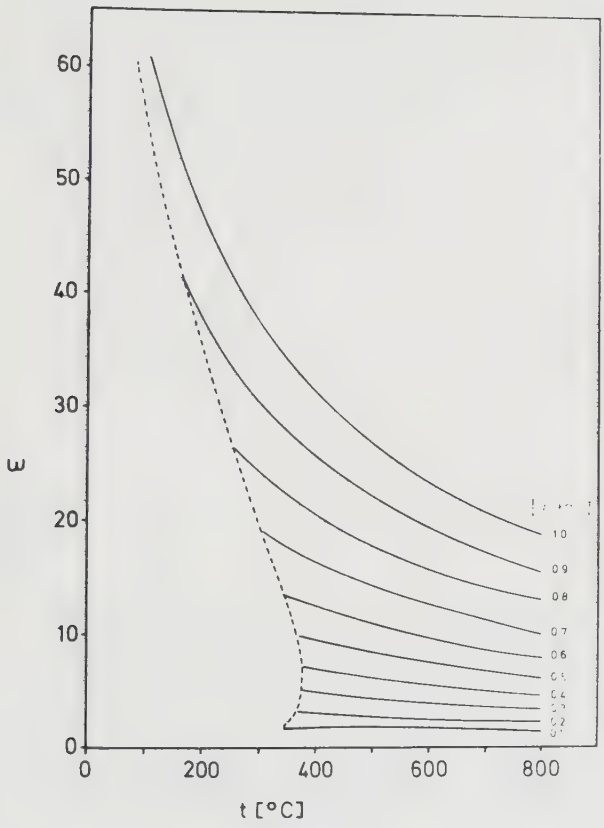



Abb. 5: Dielektrizitätskonstante des Wassers als f(T) für konstante Dichten nach Berechnungen von Franck(16,44), Quist und Marshall (46)

bessere Löslichkeit zu haben. Gerade für hohe Füllgrade sinkt aber die DK mit steigender Temperatur sehr stark. Während die Dielektrizitätskonstante für reines Wasser bei Normalbedingungen etwa 80 beträgt, ist sie bei 800°C und einer Dichte 1,0g/cm$^3$ nur noch 15 und bei der Dichte 0,2g/cm$^3$ sogar nur noch 2,3. Die Polarität und damit die Lösungsfähigkeit des Wassers für polare Substanzen sinkt damit in die Größenordnung von organischen Lösungsmitteln ab. Unter Normalbedingungen beträgt die DK von Benzol 2,3, die von Essigsäure 6,2 und von Äthanol 24,3. Bei den in der hydrothermalen Synthese üblichen Füllgraden von 50-80 % bleibt das Wasser aber noch ein gutes polares Lösungsmittel.

### 2.2.6 Ionenprodukt als f(d,T)

Messungen des Ionenproduktes von reinem Wasser sind von Noyes und Mitarbeitern[48] bis 306°C durchgeführt worden. Aus den Meßwerten ergibt sich die in Abbildung Nr. 6 gezeigte durchgezogene Linie. Es handelt sich hierbei wieder um die Koexistenzkurve, die im kritischen Punkt endet. Das Absinken von $K_W$ oberhalb 200°C entlang der Gleichgewichtskurve kann nach Franck[44] auf die verminderte Wasserdichte unter Gleichgewichtsdruck bei höherer Temperatur zurückgeführt werden. Die gestrichelten Kurven für konstante Dichten im überkritischen Bereich sind von Franck[44] berechnet worden, wobei diese Werte nur Näherungen darstellen. Sie zeigen jedoch, daß die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten des Wassers positiv ist. Weiter-

hin steigt die Dissoziationskonstante mit zunehmender Dichte. Für die hydrothermale Synthese bedeutet das, daß im überkritischen Bereich mit steigender Temperatur Hydrolysereaktionen außerordentlich begünstigt werden. Die positive Dichteabhängigkeit spricht ebenso wie die Dichteabhängigkeit der DK für hohe Füllgrade bei den Versuchen.

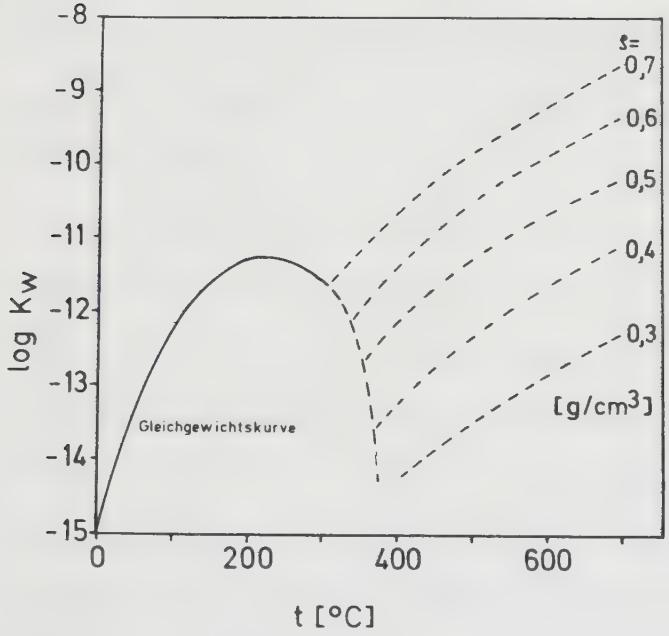



Abb. 6: Ionenprodukt des Wassers als f(T) für konstante Dichten nach Daten von Noyes et al (48) und Franck (44)

## 2.3 Lösungsgleichgewichte im Temperaturgradienten

Für das Gleichgewicht eines in Lösung befindlichen Stoffes A mit seiner reinen festen Nachbarphase gilt der Ausdruck

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{L_A}{RT^2} \qquad (I)$$

Hierin gibt x den Molenbruch an und $L_A$ die molare Lösungswärme, wenn man unter Berücksichtigung der geringen Löslichkeit eines Bodenkörpers die Lösung als ideal verdünnt ansieht. In Worten ausgedrückt gibt die Gleichung (I) die Änderung der Gleichgewichtskonzentration des Stoffes A, also seine Löslichkeit, in Abhängigkeit von der Temperatur an. Diese Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit nützt man bei der hydrothermalen Synthese so aus, daß man über die Länge des Reaktionsraumes hinweg einen Temperaturgradienten einstellt. Dadurch erhält man eine Zone höherer Löslichkeit, die Lösungszone, und eine Zone geringerer Löslichkeit, die Abscheidungszone. Die Temperatur der Abscheidungszone sollte dabei so gewählt werden, daß man sich im Gebiet der metastabilen Übersättigung, im Ostwald-Miers-Bereich,befindet. Nur in diesem Bereich sind Temperatur-Konzentrations-Bedingungen gegeben, wie sie für Einkristallwachstum notwendig sind. Zur ausführlicheren Information sei hier auf einen Vortrag von Neuhaus verwiesen[30].

Infolge des Temperaturgradienten erhält man im Probenraum eine Konvektion, die unter anderem von der Größe des $\Delta T$, von der Viskosität der Lösung und vom Querschnitt des Probenraumes abhängt.

Die Größe eines von außen eingestellten Temperaturgradienten über den Probenraum und die Stärke der daraus folgenden Konvektion kann man im Probenraum selbst beeinflussen, indem man an einer geeigneten Stelle eine Sperre einbaut. Das kann bei formbaren Probengefäßen aus Silber, Gold oder Platin durch einfaches Zusammendrücken der Außenwände geschehen, wodurch der Querschnitt an einer Stelle verkleinert wird; man kann aber auch durchlöcherte Metall- oder Glasscheiben in Nickel- oder Glasrohre einbauen. Hiermit wird eine deutlichere Trennung in Lösungs- und Abscheidungszone bewirkt und man erhöht an der Stelle der Sperre den Temperaturgradienten.

## 2.4 Der Einfluß von Mineralisatoren

Die hydrothermale Synthese ist in den letzten Jahren mit Erfolg auf die Chalkogenide der Übergangselemente angewendet worden. Unter diesen Substanzen befinden sich die schwerstlöslichen Substanzen überhaupt. Ihre Löslichkeitsprodukte liegen meist zwischen $10^{-10}$ und $10^{-80}$. Diese geringe Löslichkeit kann durch Zusatz von Mineralisatoren erhöht werden. In den meisten Fällen sind dies Alkalihydroxide, -bicarbonate, -halogene oder auch Halogenwasserstoffsäuren, die mit dem zu transportierenden Bodenkörper löslichere Komplexe bilden. Die Schwierigkeiten bei solchen Lösungszusätzen liegen darin, daß sie bei der Kristallisation in der Abscheidungszone unter Umständen in das Kristallgitter eingebaut werden können. Dadurch wird die Substanz unbeab-

sichtigt verunreinigt - im Gegensatz zur beabsichtigten Verunreinigung bei Dotierungen - , was zu erheblichen Verfälschungen der physikalischen Eigenschaften führt. Es gibt aber auch eine Reihe von Verbindungen, wie z.B. den Tridymit, die nur durch solche Verunreinigungen stabilisiert werden und in 100 % reiner Form nicht existieren[49]. Auch solche Verbindungen sind ausgezeichnet mit der hydrothermalen Synthese herzustellen.

Durch Zugabe von Mineralisatoren wird das Druckverhalten des Wassers stark verändert. Salzlösungen zeigen niedrigere Dampfdrücke als Wasser und weisen häufig ein Dampfdruckmaximum auf. Die Drücke von HCl-Lösungen zum Beispiel sind erheblich höher als die jeweiligen Dampfdrücke der reinen Komponenten, es ergeben sich jedoch ähnliche Kurven wie bei reinem Wasser. Experimentelle Untersuchungen sind von Tödheide[38], Keevil[21], Rau und Liebertz[35] sowie Rau und Kutty[36] durchgeführt worden.

## 2.5 Vergleich der Hydrothermalsynthese mit anderen Kristallzüchtungsverfahren

Die hydrothermale Synthese ist in vielen Dingen anderen Kristallzüchtungsverfahren überlegen, bzw. sie führt oft zu besseren Ergebnissen als andere Methoden. Sie hat jedoch auch Nachteile, die der Grund dafür sein dürften, daß dieses Verfahren noch nicht sehr viel weiter verbreitet ist. Ohne auf die Prinzipien der übrigen Kristallzüchtungsver-

fahren einzugehen, sollen hier Vorzüge und Nachteile der hydrothermalen Synthese aufgezeigt werden.

Gegenüber den in der Technik weit verbreiteten Schmelzzüchtungsverfahren nach Czochralski, Bridgeman und Stockbarger oder Verneuill kann man bei der hydrothermalen Synthese mit weit geringeren Temperaturen auskommen. Das bedeutet für die wachsenden Kristalle eine erheblich geringere thermische Beanspruchung, also auch weniger Spannungen, was man durch Anschliffe sehr leicht nachweisen kann. Auch die Fehlordnungsdichte liegt meist weit unter der von Kristallen anderer Herstellungsarten, da die Schmelzzüchtungskristalle an ihrer Oberfläche größeren Temperaturgradienten ausgesetzt sind und somit für die Kristalle keine Zeit zum "Ausheilen" der Fehlerstellen bleibt, da diese schnell eingefroren werden.

Da für die hydrothermale Synthese relativ niedrige Temperaturen ausreichen, ist diese Methode bei sehr schwer löslichen Substanzen die einzig anwendbare, um Kristalle von Tieftemperaturmodifikationen herzustellen. Das am besten untersuchte Beispiel hierzu ist der ß-Quarz. Auch von inkongruent schmelzenden Verbindungen wie CuS wären auf anderen Wegen keine Kristalle erhältlich.

Das Arbeiten im geschlossenen System macht es möglich, oxidierende oder reduzierende Athmosphären einzustellen, wodurch viele Metallchalkogenide in Oxidationsstufen herstellbar sind, die sonst nicht zugänglich wären.

Die geringe Viskosität des transportierenden Mediums erlaubt Wachstumsraten, die oft viel höher liegen als jene, die bei Schmelzzüchtungsmethoden auftreten. So wächst Quarz im geeigneten Medium bis zu 6,35mm/Tag auf der (0001) Fläche.

Die hydrothermale Synthese erfordert einen nicht unerheblichen apparativen Aufwand. Dieser Aufwand ist höher als bei der Lösungszüchtung, die aber wegen der geringen Löslichkeit der Probensubstanzen oft nicht angewendet werden kann, er ist jedoch nicht größer als z.B. beim komplett ausgebauten und Laser-gesteuerten Czochralski-Verfahren. Besondere Ansprüche werden an das Autoklavenmaterial gestellt. Es soll temperatur- und hochdruckbeständig sein, was nur mit Fe-armen Spezialstählen erreicht werden kann. Außerdem muß das Material äußerst inert sein. Solche Spezialstähle sind sehr teuer und schwer zu bearbeiten. Ebenfalls sehr teuer sind die Hochdruckanlagen, an welche die Autoklaven angeschlossen werden, wenn man den Druck von außen regeln will.

Die Lösungsgleichgewichte und die thermodynamischen Daten der Gleichgewichte, oft sogar die Art der transportierenden Komplexe sind nicht hinreichend bekannt, so daß die Züchtungsversuche selten gezielt angesetzt werden können, sondern erst langwierige Systemuntersuchungen erfordern. Hinzu kommt, daß man den Versuchsverlauf nicht optisch verfolgen kann. Das bedeutet, daß man einen eventuellen Mißerfolg immer erst nach Versuchsende erkennt und den Versuch nicht vorzeitig abbrechen kann, wie das bei anderen Verfahren möglich ist.

Daher ist auch der Zeitaufwand für die hydrothermale Synthese ziemlich groß.

## 3. Übersicht über das System Titan - Sauerstoff

Nachdem Ehrlich[50] 1939 das System Titan-Sauerstoff näher untersucht hatte und dabei mehrere Phasen unterschiedlicher Struktur mit überwiegend großen Homogenitätsbereichen fand, waren es nach deVries und Roy[51] und Wahlbeck und Gilles[52] in neuerer Zeit vor allem die Gruppen um Andersson, Asbrink, Magnéli und Roy, die wesentlich zur genaueren Aufklärung des Systems beigetragen haben. Eine neuere Arbeit über die Phasenverhältnisse des gesamten Systems liegt vor von Roy und White[53]. Abbildung Nr. 7 zeigt das von diesen Autoren aufgestellte Phasendiagramm. Im folgenden sollen Strukturen und interessante Eigenschaften der in diesem Diagramm auftretenden Phasen beschrieben werden, da einige von ihnen in der vorliegenden Arbeit auf hydrothermalem Wege dargestellt werden konnten.

$TiO_2$ konnte in der Rutilmodifikation aus stark saurer Lsg. auf hydrothermalem Wege dargestellt werden[53, 54, 55]. Die Darstellung von Anatas gelang durch Transportreaktion[56]. Die Die Oxide $Ti_2O_3$, $Ti_3O_5$ und die Magnêli-Phasen sind aus Boratschmelzen bei genau kontrollierter Sauerstoffatmosphäre dargestellt worden, zum Teil in Form von Einkristallen[53]. Die niederen Titanoxide wurden alle aus hoch erhitzten, geschmolzenen stöchiometrischen Gemischen erhalten[57, 58].

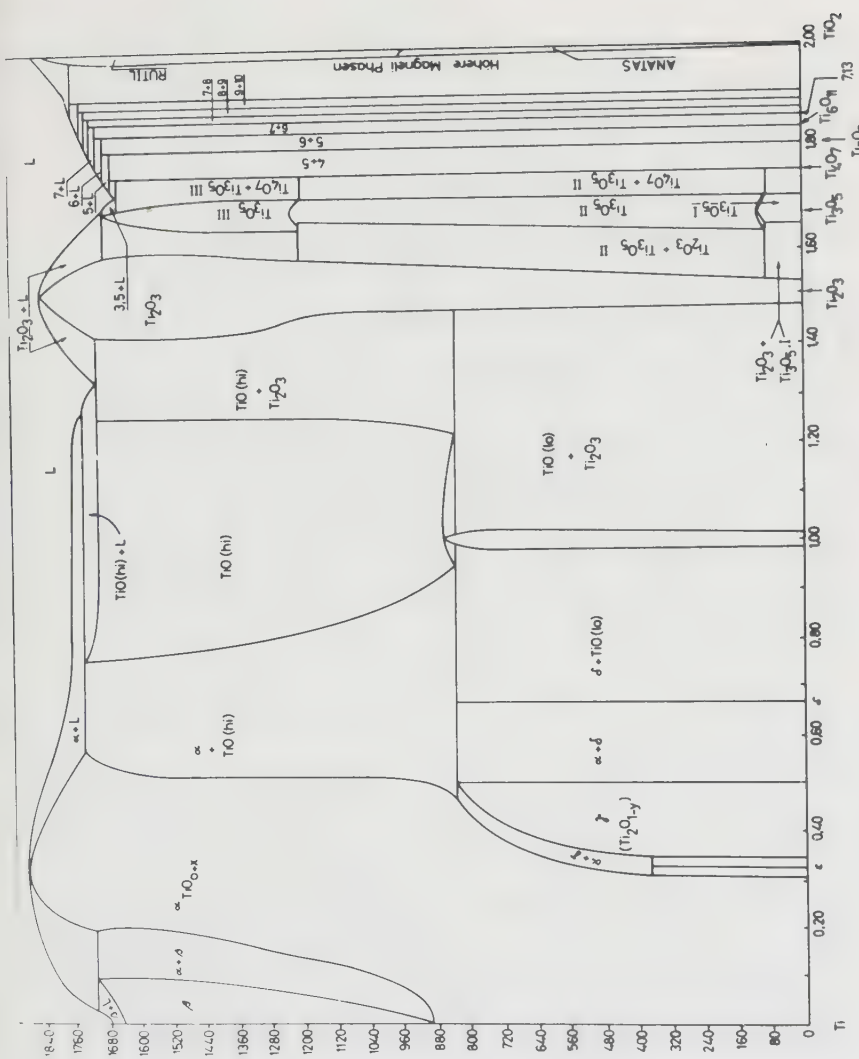



Abb. 7: Phasendiagramm des Systems Ti-O nach Roy und White (53)

$Ti_2O$:

Andersson et al.[59] haben gefunden, daß beim Lösen von Sauerstoff in $\alpha$-Ti durch statistische Verteilung der O-Atome auf oktaedrische Lücken das steigende c/a-Achsenverhältnis bei der Zusammensetzung $TiO_{0,32}$, entsprechend $Ti_2O$, eine Unstetigkeit zeigt. Er führt dies auf das Auftreten einer definierten Phase $Ti_2O$ zurück und beschreibt diese Phase als geordnete Lösung von Sauerstoff in $\alpha$-Ti mit um 0,05Å verschobenen Ti-Atomen und daraus resultierender anti-$Cd(OH)_2$-Struktur. Die Gitterkonstanten betragen a=2,959Å, c=4,845Å. Die Reflexe (001) und (003) deuten darauf hin, daß in dieser Phase die O-Atome in jeder zweiten Schicht senkrecht zur hexagonalen c-Achse des $\alpha$-Ti-Gitters in den oktaedrischen Lücken angeordnet sind.

$\delta$-TiO und $TiO_{0,64}$-

$\delta$-$TiO_x$ wurde zuerst gefunden von Bumps, Kessler und Hansen[60] und kann beschrieben werden als eine lückenhafte Lösung von Sauerstoff in einem Titangitter des $\omega$-Typs. $\delta$-$TiO_x$ tritt auf, wenn man Ti-O-Spezies mit $0,5 < O < 1$ unterhalb 900°C tempert. Beim Behandeln solcher Zusammensetzungen von Ti und Sauerstoff oberhalb 900°C treten zwei Phasen auf, nämlich $Ti_2O$ und $TiO_{0,64}$, eine Lösung statistisch verteilten Sauerstoffs in einer kubisch innenzentrierten Packung von ß-Titan. Andersson et al.[59] haben die strukturellen und geometrischen Zusammenhänge zwischen $\alpha$ - und ß-Titan, den $\omega$-Phasen, $\delta$-$TiO_x$ und TiO untersucht und geben für $\delta$-$TiO_x$ die Raumgruppe P6/mmm an mit a=4,99Å und c=2,88Å.

TiO, Hochtemperaturmodifikation

Das Phasendiagramm von Roy und White[53] zeigt, daß das Hochtemperaturtitanmonoxid oberhalb etwa 880°C in einem weiten Homogenitätsbereich stabil ist. Diese Modifikation kristallisiert in einem NaCl-Gitter mit a=4,812Å und weist bei stöchiometrischer Zusammensetzung 15 % Schottky-Fehlordnung sowohl im Titan- wie auch im Sauerstoffteilgitter auf. An der metallreichen Phasengrenze sind 96 % der Ti-Plätze und 66 % der O-Plätze, an der metallarmen Phasengrenze 74 % der Ti-Plätze und 98 % der O-Plätze besetzt.

$TiO_{1,00}$ ist ein Leiter. Seine Leitfähigkeit beträgt bei $4,2^{o}K$ 13,25 $[ohm^{-1}cm^{-1}]$ und bei $300^{o}K$ 5,25 $[ohm^{-1}cm^{-1}]$.
Bei Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung wird die Verbindung zum Halbleiter des n-Typs bei Sauerstoffunterschuß und des p-Typs bei Sauerstoffüberschuß. Auch der Paramagnetismus der Verbindung ist abhängig von der Sauerstoffkonzentration. Für $TiO_{1,00}$ ist $\chi \cdot 10^{6} = 1,7$ cgs-Einheiten. Genaue Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Stöchiometrie und elektrischen Eigenschaften des TiO liegen vor von Denker[57].

TiO, Tieftemperaturmodifikation

Watanabe et al.[61] haben im Röntgendiagramm der Tieftemperaturmodifikation eine Überstruktur festgestellt, die auf eine Ordnung der Leerstellen hinweist. Anhand von Elektronenbeugungs- und Elektronenmikroskopaufnahmen haben sie festgestellt, daß die Einheitszelle dieser Modifikation monoklin ist, Raumgruppe A2/m, mit $\gamma$=107,32°, a=5,855Å, b=9,340Å und c=4,142Å. In jeder dritten (110)-Ebene der ursprünglich

kubischen Zelle fehlen abwechselnd die Hälfte der Titan- und die Hälfte der Sauerstoffatome.

$Ti_2O_3$

T.B. Reed[62] und Mitarbeiter haben Einkristalle von mehreren Zentimetern Länge in einem Tantalwiderstandsofen aus der Schmelze gezogen mit sehr hohen Ziehgeschwindigkeiten von 1cm/h. $Ti_2O_3$ kristallisiert in der $\alpha$-$Al_2O_3$-Struktur. Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung, die Titanatome besetzen 2/3 der oktaedrischen Lücken. Die Einheitszelle hat Gitterkonstanten von a=5,147Å und c= 13,64Å. Reed et al[62] stellten fest, daß sich der Ausdehnungskoeffizient von $Ti_2O_3$ anomal verhält, und zwar wächst die Gitterkonstante a beim Abkühlen von 350°C nach 0°C von 5,125Å bis 5,149Å, während c von 13,86Å bis 13,67Å abnimmt. Die elektrischen Eigenschaften dieser Substanz sind sehr interessant. Bei Verunreinigung der Einkristalle mit C und N von etwa 0,8Atom% zeigt sich temperaturunabhängig ein isotroper Widerstand von 0,025 ohm/cm. Bei extrem reinen Proben mit einem C- und N-Gesamtgehalt unter 180ppm sind die Verhältnisse völlig anders. Hier liegt Anisotropie vor. Parallel der c-Achse ist der Widerstand am größten. Er ist sehr stark temperaturabhängig und beträgt für eine stöchiometrisch zusammengesetzte Probe 180000 ohm/cm bei 4,2°K und nur noch 0,031 ohm/cm bei 77°K[62].

$Ti_3O_5$

Asbrink und Magnéli[63] haben schwarze, prismatische $Ti_3O_5$-Einkristalle von einigen 1/100mm Länge hergestellt durch Schmelzen eines stöchiometrischen Gemisches aus Ti und $TiO_2$ im elektrischen Lichtbogen unter Argon-Atmosphäre und anschließendem zweiwöchigem Tempern bei 1150°C in einer evakuierten Quarzampulle. Danach kristallisiert $Ti_3O_5$ monoclin in der Raumgruppe C2/m mit den Zelldimensionen a=9,757Å, b=3,802Å, c=9,452Å, einem Winkel $\beta$=93,11° und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Dichte beträgt 4,20g/cm$^3$. Titan und Sauerstoff bilden $TiO_6$-Oktaeder, die über Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind. Diese Anordnung ist verschieden von der des Anosovit (Pseudobrookit-Typ), wie sie bei Zhdanov und Rusakov[64] angegeben wird. Später finden Iwasaki, Bright und Rowland[65] durch unterschiedliche Darstellungsmethoden drei Modifikationen des $Ti_3O_5$. Durch Reduktion von Anatas mit $H_2$ entsteht der metastabile D-Typ, der bei anschließender Oxidation ausschließlich Rutil ergibt. Ein D´-Typ gleicher Herstellungsart ergibt bei anschließender Oxidation ein Gemisch aus Rutil und Anatas. Der M-Typ wurde erhalten durch Vakuum-Sinterung von $TiO_2$ mit Ti. Eine Oxidation dieses Produktes führt ebenfalls zu einem Gemisch aus Rutil und Anatas. Die Typen D und D´entsprechen der oben beschriebenen Hochtemperaturmodifikation, während der M-Typ eine Tieftemperaturmodifikation darstellt, die unterhalb 100°C stabil ist. Die Struktur des M-Typs hat große Ähnlichkeit mit der des Anatas, was durch die Abbildungen Nr. 8 a, b, c verdeutlicht wird[65].

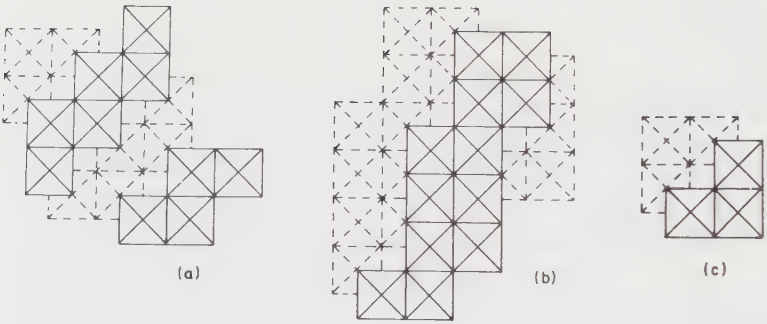



Abb. 8 a: Anordnung der $TiO_6$-Oktaeder in Anatas, (010)-Fläche;
b: (010)-Fläche des Tieftemperatur M-Typs $Ti_3O_5$;
c: a und b gemeinsame Baueinheit; nach Iwasaki, Bright und Rowland (65)

Die D- und D´-Formen konnten röntgenographisch nicht unterschieden werden. Sie kristallisieren beide monoclin in der Raumgruppe $C^2/m$ mit den Gitterkonstanten a=9,828Å, b=3,776Å, c=9,898Å, ß=91,19°, Z=4 und einer Dichte von 4,11g/cm$^3$. Der M-Typ kristallisiert in der gleichen Raumgruppe. Dessen Zellparameter sind a=9,76Å, b=3,80Å, c=9,43Å und ß=91,35°. Die Dichte ist mit 4,16g/cm³ etwas größer[65]. Wahrscheinlich haben Asbrink und Magnéli[63] eine dem M-Typ ähnliche Form des $Ti_3O_5$ in Händen gehabt.

Mittels DTA und Hochtemperaturröntgenographie fanden Rao und Randams zusammen mit Loehman und Honig[66], daß sich die

von Asbrink und Magnéli[63] gefundene Form des monoclinen $Ti_3O_5$ reversibel und endotherm bei 185°C in die Pseudobrookitstruktur umwandelt. Der Übergang ist 1. Ordnung, $\Delta H$ beträgt 1,6±0,4 kcal/Mol. Fe-Dotierung stabilisiert die Hochtemperaturmodifikation. Bei 2 % Fe in $Ti_3O_5$ ist die Umwandlungstemperatur beim Abkühlen auf 102°C gesunken, bei 5 % Fe-Gehalt erfolgt beim Abkühlen keine Umwandlung mehr. Der monocline Winkel ß nähert sich bei Fe-Dotierung 90° und beträgt bei 5 % Fe-Gehalt nur noch 90,5°. Den gleichen Effekt ergibt eine Dotierung mit Wolfram. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, daß Asbrink und Magnéli die Umwandlungstemperatur vom monoclinen Typ zum Pseudobrookittyp mit 120°C angeben, da sie z.T. in Wolframtiegeln gearbeitet haben[67]. Bei der Umwandlungstemperatur für reines $Ti_3O_5$ ist eine Anomalie der magnetischen Suszeptibilität beobachtet worden[68], ebenso eine Diskontinuität der elektrischen Leitfähigkeit[66].

## $Ti_nO_{2n-1}$

Andersson und Magnéli berichten 1956 zum ersten Mal von sieben Titanoxiden im Bereich von $TiO_{1,75-1,90}$, deren Zusammensetzungen vereinbar sind mit der allgemeinen Formel $Ti_nO_{2n-1}$ mit n als ganzer Laufzahl zwischen vier und zehn. In der Literatur werden diese Oxide nach einem der Autoren als Magnéli-Phasen bezeichnet. Eine ähnliche homologe Reihe wurde schon früher beim $(Mo,W)_nO_{3n-1}$ mit n zwischen acht und vierzehn nachgewiesen[70]. Das gleiche gilt für fünf Vanadinoxide zwischen $VO_{1,75}$ und $Vo_{1,87}$[71]. Die Magnéli-Phasen haben schmale Homogenitätsbereiche. Sie sind dargestellt

worden durch Tempern von Gemischen aus TiO und $TiO_2$ bei 1100°C in evakuierten Quarzampullen. Ihre Röntgendiagramme zeigen Ähnlichkeit mit dem des Rutils, was auf eine verwandte Gitterstruktur schließen läßt. Bartholomew und White[72] haben Einkristalle jeder einzelnen Magnéli-Phase aus Natriumtetraboratschmelzen durch genaue Kontrolle der Sauerstoffatmosphäre mittels eines $CO/CO_2$-Gemisches erhalten. Die Kristalle waren groß genug, um Messungen der elektrischen Transporteigenschaften zu ermöglichen[73], jedoch wurden keine Kristallstrukturen von diesen Autoren angegeben. Andersson et al. ist es gelungen, Einkristalle vom zweiten Glied der homologen Reihe, $Ti_5O_9$, zu erhalten und davon eine Strukturbestimmung anzufertigen[59]. Danach kristallisiert $Ti_5O_9$ triklin mit den Gitterparametern a=5,569Å, b=7,120Å, c=8,865Å, $\alpha$=97,55°, ß=112,34°, $\gamma$=108,50°. Ausgehend von dieser Strukturbestimmung konnten Andersson und Jahnberg[74] Guinier-Aufnahmen der restlichen Magnéli-Phasen indizieren und Gitterkonstanten berechnen. Alle Strukturen dieser Reihe leiten sich von der des Rutils ab, indem $TiO_6$-Oktaeder zweidimensional unbegrenzte Rutil-Typ-Anordnungen bilden, die in der dritten Dimension durch n in $Ti_nO_{2n-1}$ begrenzt sind. Diese so entstandenen Tafeln sind miteinander durch $TiO_6$-Oktaeder über Flächen entlang "shear planes" so verknüpft, daß sich Anordnungen ähnlich der des Korund-Typs ergeben[74]. Entsprechend dieser Beschreibung verändern sich die a- und b-Achsenabschnitte mit wachsendem n praktisch nicht, während die c-Achse deutlich länger wird. So beträgt das Zellvolumen von $Ti_5O_9$ 295,3$A^3$, für $Ti_8O_{15}$ 965,1$A^3$. Auch Gitterenergien und Bildungswärmen der Magnéli-Phasen sind untersucht worden[75].

Sie liegen erwartungsgemäß unter den Werten für Rutil.

Sehr interessant sind die magnetischen Eigenschaften dieser Phasen. $Ti_4O_7$, $Ti_5O_9$ und $Ti_6O_{11}$ zeigen Antiferromagnetismus mit Néel-Temperaturen um 130°K. Die sauerstoffreicheren Phasen weisen ein anomales paramagnetisches Verhalten auf[68].

Andersson und Jahnberg[74] vermuteten aufgrund von Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern der Zusammensetzung $TiO_{1,89}$-2,00 weitere geordnete Phasen. Bursill und Hyde[76] haben gezeigt, daß diese geordneten Phasen ebenfalls der allgemeinen Summenformel $Ti_nO_{2n-1}$ unterzuordnen sind mit $15 < n < 36$. Diese neue homologe Reihe ist stark ähnlich den Magnéli-Phasen. Während jene aber der $\{121\}$ CS-Familie angehören, sind in dieser Reihe die CS-Flächen parallel $\{132\}$, wenn man in beiden Fällen das Strukturmodell vom Rutil ableitet. Einkristalle dieser Phasen sind bisher nicht gefunden worden. Anhand der Modellvorstellungen war es jedoch möglich, Zellparameter zu berechnen, die in guter Übereinstimmung mit den Diffraktogrammen waren.

## $TiO_2$

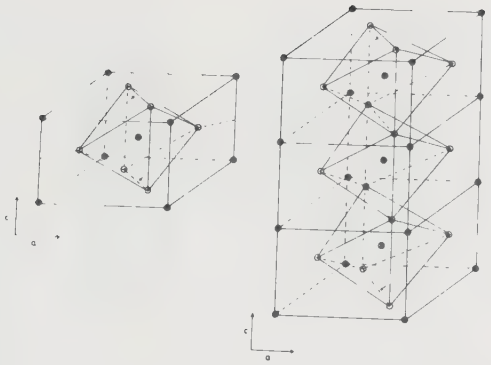
Titandioxid tritt in der Natur in drei kristallinen Modifikationen auf: Rutil, Brookit und Anatas. Alle drei Kristallstrukturen werden aufgebaut von $TiO_6$-Oktaedern. Die Verknüpfung der Oktaeder erfolgt beim Rutil über zwei gegenüberliegende Kanten zu Ketten nach (001). Die parallelen

Ketten sind miteinander über Oktaederecken verknüpft, so daß sich für die Sauerstoffatome die Koordinationszahl drei ergibt, während Titan sechs Sauerstoffatome als nächste Nachbarn hat. Diese Anordnung führt zu einer tetragonalen Symetrie. Die kristallographischen Daten des Rutils sind, zusammen mit denen des Brookits und des Anatas, und der in der $\alpha$-$PbO_2$-Form kristallisierenden synthetischen Modifikation, in Tabelle Nr. 1 aufgeführt.

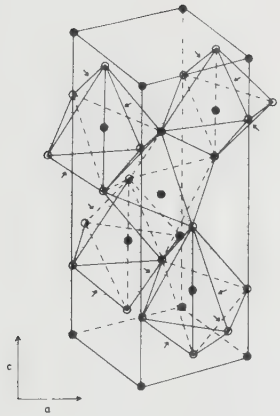
Anatas kristallisiert ebenfalls tetragonal. In dieser Modifikation liegt eine Verknüpfung der etwas verzerrten Oktaeder über vier Kanten vor, und zwar liegen jeweils zwei der mit anderen Oktaedern gemeinsamen Kanten in einer um 90° gegen die andere verdrehten Ebene. Vier Ti-O-Abstände betragen $1{,}937 \pm 0{,}003$Å, zwei Ti-O-Abstände sind $1{,}964 \pm 0{,}009$Å lang.

Im Brookit sind die $TiO_6$-Oktaeder ziemlich stark deformiert - das zentrale Titanatom ist um $0{,}2 \pm 0{,}1$Å aus der Mitte gerückt[77], die Ti-O-Abstände liegen zwischen 1,92Å und 1,99Å[78] - und miteinander über drei Kanten verknüpft, wobei zwei gemeinsame Kanten einander gleichwertig sind und Ketten nach (001) erzeugen; die dritte Kante verbindet diese Ketten zu Netzen nach (100).

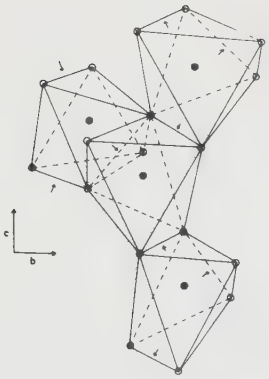
Die Abbildung Nr. 9 zeigt Ausschnitte aus den Kristallgittern der drei Modifikationen und verdeutlicht die Verknüpfung sowie die Verzerrung der Oktaeder.




RUTIL




ANATAS




BROOKIT

Abb. 9: Verknüpfung der $TiO_6$-Oktaeder in Rutil, Anatas und Brookit nach: Pauling und Sturdivant (80)

| Modifikation | Raumgruppe | Z | Gitterparameter (Å) a | b | c | Lit. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rutil | $D_{4h}^{14} = P4_2/mnm$ | 2 | 4.59 | | 2.959 | Cromer u. Herrington[81] Baur (82) |
| | $P2_1/c$ | | 5.918 | 4.593 | 5.464 | |
| | | | | | ß=122,79° | Legrand u. Delville[83] |
| Anatas | $C_{4h}^{19} = C4/amc$ | 8 | 5.36 | | 9.53 | Pascal[84] |
| | | | 3.785 | | 9.514 | Cromer u. Herrinton[81] |
| | | | 3.7842 | | 9.5146 | Horn u. Schwerdtfeger[85] |
| Brookit | $D_{2h}^{15} = Pbca$ | 8 | 5.45 | 9.18 | 5.14 | Keesmann[5] |
| | $V_n^{15}$ | | 9.184 | 5.447 | 5.145 | Pauling u. Sturdivant[80]; Baur(78) |
| | | | 9.25±0,03 | 5.46±0,02 | 5.16±0,01 | Yoganarasimhan u. Rao[86] |
| α - $PbO_2$ | $D_{2h}^{14} = Pbcn$ | 4 | 4.563±0,016 | 5.469±0,015 | 4.911±0,019 | Simons u. Dachille[89] |
| | | | 4.515±0,006 | 5.497±0,005 | 4.939±0.005 | " |
| | | | 4.529 | 5.464 | 4.905 | J.C. Jamieson[87] |
| | | | 4.531±0,001 | 5.498±0,001 | 4.900±0.001 | Bendeliany et al.[88] |

Tabelle 1: Kristalldaten der $TiO_2$-Modifikationen

Alle drei Modifikationen sind durch sehr hohe Drücke (> 40kbar) bei erhöhten Temperaturen (450°C) in eine synthetische, vierte Modifikation mit $\alpha$-$PbO_2$-Struktur umwandelbar[79]. Diese Modifikation wird $TiO_2$II genannt. Sie ist metastabil und wandelt sich beim Erhitzen auf 600°C bei Atmosphärendruck innerhalb weniger Stunden in Rutil um; bei Zimmertemperatur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unmeßbar klein[79]. Auch die Kristalldaten dieser Modifikation sind in Tabelle Nr. 1 aufgeführt. Die schwankenden Werte für a, b und c rühren von unterschiedlich reinen Ausgangsmaterialien her[79].

Rutil ist die einzige thermodynamisch stabile Modifikation des $TiO_2$. Anatas wandelt sich nach einer Kinetik 1. Ordnung oberhalb etwa 600°C in Rutil um, wobei die Umwandlung durch Fremdionen verzögert wird. Ebenso verlangsamt Vakuum die Umwandlung, während $H_2$-Atmosphäre beschleunigend wirkt[6,89-95]. Die Umwandlung beginnt an der Oberfläche. Bei 500°C beträgt das Ausmaß des Phasenüberganges etwa 12-14 %[96,97]. Auch Brookit geht beim Erhitzen in Rutil über. Dieser Prozess wird durch kleine Teilchengröße und hohe Reinheit des Brookits gefördert[83]. Unterhalb 715±10°C verläuft die Umwandlung extrem langsam nach einer Kinetik 1. Ordnung[98]. Umwandlungen von Rutil in Anatas bzw. Brookit sind bisher nicht beobachtet worden. Über eine Umwandlung von Anatas zu Brookit durch Mahlen eines getemperten Gemisches beider Modifikationen berichtet Knoll[8].

Der wesentliche Grund des breiten Interesses von Seiten der Industrie und der Wissenschaft an den verschiedenen Modi-

fikationen des $TiO_2$ liegt in deren besonderen physikalischen Eigenschaften. Der extrem hohe Brechungsindex des Rutils führte zu seiner großen Bedeutung als Pigment mit einer Jahresproduktion von weit mehr als eine Million Tonnen. Die Photoaktivität des Rutils ist geringer als die des Anatas, so daß Rutilpigmente farbbeständiger sind als Anataspigmente. Rutil ist bei Raumtemperatur lichtdurchlässig zwischen 24500 - 2000$cm^{-1}$, Anatas bis 26000$cm^{-1}$.

Stöchiometrisch zusammengesetztes $TiO_2$ ist ein Isolator und weist einen schwachen TUP auf. Die elektrischen Kenngrößen des $TiO_2$ sind anisotrop, da $TiO_2$ in keiner Modifikation kubisch kristallisiert. Sie sind äußerst abhängig vom Sauerstoffgehalt. Die in Tabelle Nr. 2 angegebenen Werte beziehen sich auf stöchiometrisch zusammengesetztes $TiO_2$. Beim geringsten Sauerstoffdefizit färbt sich das ursprünglich weiße Pulver dunkel und ist bei $TiO_{1,97}$ schon blauschwarz. Solch nichtstöchiometrisches Titandioxid besitzt Anionenleerstellen und lokalisierte Elektronen. Stöchiometrischer Rutil hat bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeit kleiner als $10^{-10}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$, während sie bei $TiO_{1,9995}$ schon auf $10^{-1}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ gestiegen ist[99].

| | Rutil | Brookit | Anatas | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| Dichte ($g/cm^3$) | 4.27 | 4.13 | 3.90 | 100 |
| Mohs-Härte | 6.0-6.5 | 5.5-6.0 | 5.5-6.0 | 100 |
| Schmelzpunkt (°C) | 1840 $\pm$ 10 | Umwandlung in Rutil | | 100 |
| Brechungsindex (25°C, $\lambda$=589Å) | $n_\omega$ = 2.6124 | $n\alpha$=2.5831 | $n_\omega$=2.5612 | 100 |
| | $n_\varepsilon$ = 2.8993 | $n\beta$=2.5843 | $n_\varepsilon$ =2.4880 | |
| | | $n\gamma$=2.7004 | | |
| Dielectrizitäts-konstante | | | | |
| Durchschnitt | 110-117 | 78 | 48 | 100 |
| parallel a | 180 bei $3x10^5$ c/s, 25°C | | | |
| parallel c | 89 bei $3x10^5$ c/s, 25°C | | | |
| Leitfähigkeit bei 25°C | | | | |
| parallel a | $10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$ | | | 99, 101, 102 |
| parallel c | $10^{-13}\Omega^{-1}cm^{-1}$ | | | |
| Leitfähigkeit bei 230°C | | | | |
| parallel a | $10^{-7}\Omega^{-1}cm^{-1}$ | | | 99, 101, 102 |
| parallel c | $10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ | | | |

Tabelle Nr. 2: Physikalische Eigenschaften der $TiO_2$-Modifikationen

# 4. Apparativer Teil

## 4.1 Konstruktion der Hydrothermalapparaturen

Zur Versuchsdurchführung standen dem Verfasser drei verschiedene Apparaturen zur Verfügung, in denen der Druck unabhängig vom Füllgrad eingestellt werden konnte. Sie sollen im folgenden beschrieben werden.

### 4.1.1 Anordnung mit hängenden Autoklaven

Abbildung 10 zeigt schematisch die Anordnung dieser Apparatur. Aus einer Preßluftflasche wird ein Membran-Kompressor gespeist, der seinerseits aus einem Vorratsgefäß Wasser als Druckmedium in die Druckleitung zum Intensifier pumpt. Der Druck auf der Niederdruckseite des Intensifiers ist über ein Manometer ablesbar. Bei dem Intensifier handelt es sich um einen Druckverstärker mit Niederdruck- und Hochdruckkolben unterschiedlicher Kolbenflächen mit einem Verstärkungsverhältnis von 1:10. Auf der Hochdruckseite zeigt ein geeichtes Heise-Hochdruckmanometer, ausgelegt bis 80000psi, den Druck an. Die Druckleitung führt vom Intensifier über das Hochdruckmanometer zum Autoklavenventil, das den Autoklavenraum schließt. An diesem Ventil hängt der Autoklav, auf dessen Konstruktion später eingegangen wird. Von unten her wird über den Bombenkörper ein Ofen gezogen, der über ein NiCr-Ni-Thermoelement und einen Getrosist-Drehspul-Temperaturregler gesteuert wird. Aus dieser Anordnung er-

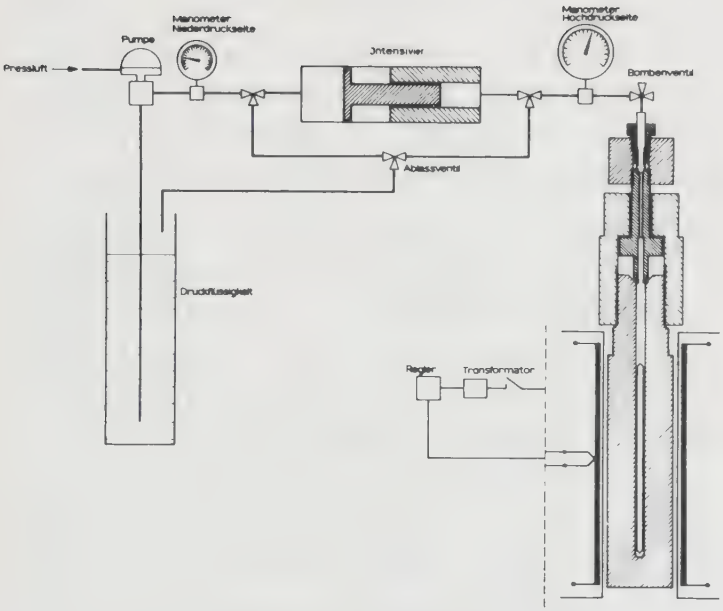



Abb. 10: Schematischer Aufbau der Hydrothermal-apparaturen mit senkrechter Autoklavenanordnung

gibt sich ein Temperaturgradient der Art, daß das untere Ende des Reaktionsraumes eine höhere Temperatur hat als das obere Ende. Eine Probensubstanz kann in dieser Anordnung von $T_2 \longrightarrow T_1$ transportiert werden. Die Größe des Temperaturgradienten ist nicht von außen über die Länge des Probenraumes variierbar, sondern hängt , wie noch gezeigt wird, nur von der Höhe der Versuchstemperatur ab. Der Druck ist,begrenzt durch die Belastbarkeit der Autoklaven und Ventile, einstellbar bis 5000atm bei 600°C. An dieser Anlage sind vier Autoklaven gleichzeitig und unabhängig voneinander in Druck und Temperatur regelbar zu betreiben. Das Material der Druckleitungen und die Ventile stammen von der Firma Autoclave Engeneers. Die Apparatur wurde in der institutseigenen Werkstatt gebaut, ebenso die Autoklaven.

### 4.1.2 Anordnung mit stehenden Autoklaven

Diese Apparatur wurde komplett, einschließlich die Autoklaven und Druckleitungen, von der Firma Autoclave Engeneers erworben. Das Prinzip dieser Anlage ist das gleiche wie das der vorher beschriebenen. Fest in diese Apparatur eingebaut sind der oben beschriebene Intensifier und die Manometer. Beide Anlagen sind über eine Druckleitung verbunden. Bei dieser Anlage stehen die Bombenkörper senkrecht auf den Ventilen, d.h. die Druckzufuhr erfolgt von unten her. Diese stehende Anordnung mit der wärmeableitenden Verbindung zum Ventil unterhalb der Bombe bedingt einen Temperaturgradienten der Art, daß oben im Reaktionsraum die heißere Zone ist.

In dieser Apparatur können Substanzen von $T_1 \longrightarrow T_2$ transportiert werden. Auch in dieser Anordnung kann der Temperaturgradient von außen nicht über die Länge des Probenraumes variiert werden. Es ist möglich, an dieser Anlage drei Autoklaven gleichzeitig zu betreiben. Alle drei sind voneinander unabhängig in Druck und Temperatur regelbar.

### 4.1.3 Anordnung mit variabler Autoklavenneigung

Diese Anlage ist vollständig in der institutseigenen Werkstatt entworfen und gebaut worden. Als Druckmedium dient $CO_2$ aus einer Druckflasche, das in ein Eisbad geleitet, dort kondensiert, mittels einer Kolbenpumpe komprimiert und in die Druckleitungen gegeben wird. Von dieser Druckleitung zweigen über Ventile zwölf Leitungen zu den Bomben ab. Über die Bomben werden Öfen gezogen, die schwenkbar aufgehängt sind und jeden Schwenkwinkel gestatten. Für verschiedene Winkel werden unterschiedliche Zuleitungen vom Ventil zur Bombe montiert. Die Öfen sind mit je drei unabhängig voneinander über NiCr-Ni-Thermoelemente und Getrosist-Drehspul-Temperaturregler regelbaren Heizwicklungen ausgestattet. Ein Schema dieser Anordnung zeigt Abbildung Nr. 11. Diese Anordnung erlaubt die Einstellung fast jedes gewünschten Temperaturgradienten bis maximal 100°C, begrenzt durch die Wärmeleitfähigkeit des Bombenmaterials.

Alle drei Hydrothermalanlagen sind aus Sicherheitsgründen mit verschiebbaren Stahlplatten umgeben.

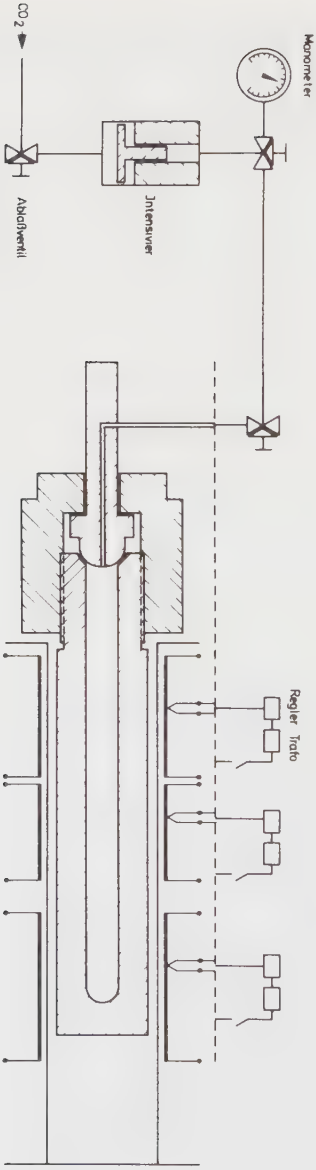



Abb. 11: Schematischer Aufbau der Hydrothermal-apparatur mit schwenkbarer Autoklavenanordnung

## 4.2 Konstruktion der Autoklaven

Die Konstruktion der unter 4.1.1 und 4.1.2 beschriebenen Autoklaven ist in Abbildung Nr. 10 zu erkennen. Auf einen Bombenkörper aus ATS 351 im Fall der selbstgebauten Bomben und aus Rene 41 bei den amerikanischen Teilen mit einer lichten Weite von 7mm wird ein Verbindungsstück mit Kegelkonus bei den gekauften oder Halbkugelkopf bei den selbst angefertigten Teilen aufgesetzt. In mehreren Jahren Praxis haben sich dabei mit den halbkugelförmigen Verbindungen weniger Dichtungsprobleme ergeben. Sie sind außerdem verschleißfester. Diese Verbindungsstücke werden mit Überwurfmuttern auf den Autoklavenkörper gedrückt und dichten diesen ab. In das andere Ende des Verbindungsstückes ist wieder ein Konus gedreht, in den mittels einer Schraubverbindung die ebenfalls mit einem Konus versehene Druckleitung vom Ventil gedrückt wird. In den selbst angefertigten Autoklaven befinden sich außen keine Bohrungen zur Aufnahme von Thermoelementen. Die Temperaturmessung geschieht auf anderem Wege und ist genauer als diese meist praktizierte Methode. Hierauf wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen. Die Autoklaven aus ATS 351 sind bis maximal 5000atm bei 300°C beansprucht worden. Die Druckbelastbarkeit nimmt naturgemäß mit steigender Temperatur ab. So wurde bei 800°C nur noch mit Drücken bis 500 atm gearbeitet.

Die an der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Apparatur verwendeten Autoklaven sind aus ATS 340 und haben eine Bohrung von 20mm und ein Volumen von 85ml. Sie sind bis ca. 2000atm bei 500°C belastbar. In Abbildung Nr. 11 ist deutlich der große

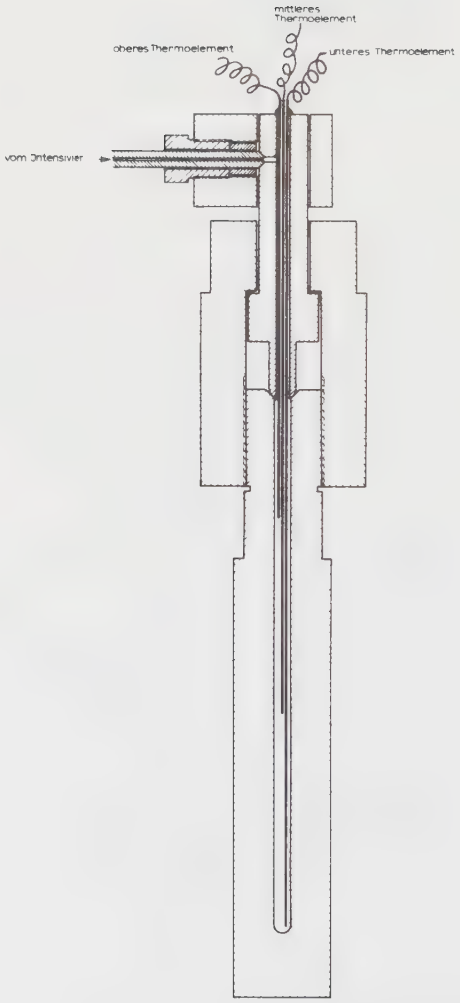



Abb. 12: Meßanordnung zur Bestimmung der Temperaturgradienten

halbkugelförmige Aufsatz zu erkennen, der von einer Überwurfmutter auf den Bombenkörper gedrückt wird.

## 4.3 Zum Problem der Temperaturmessung

Üblicherweise wird die Temperatur bei Kristallzüchtungsversuchen in Autoklaven gemessen, indem man in eine Bohrung in Höhe des Bodenkörpers der Probe von außen ein Thermoelement einführt. Der entscheidende Nachteil einer solchen Temperaturmessung liegt darin, daß die wahre Temperatur an der Probe sowie der vorliegende Temperaturgradient nicht gemessen werden können. Richtige Temperaturangaben kann nur eine Innenmessung ergeben, die jedoch wegen der herrschenden Druckverhältnisse und der daraus resultierenden Dichtungsprobleme schwierig ist. In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, Temperaturinnenmessungen bei Drücken bis zu 2000 atm durchzuführen. Somit können die im weiteren angegebenen Temperaturen als genauer bezeichnet werden. Abbildung Nr. 12 zeigt die Meßanordnung für die kleinen Autoklaven, wie sie analog auch für die großen Autoklaven gilt. In beiden Fällen wurde ein Aufsatzstück mit drei NiCr-Ni Thermoelementen gebaut. Die Lötstellen der Thermoelemente befinden sich in Probenhöhe, in der Mitte des Reaktionsraumes und am oberen Ende. Der Temperaturgradient wird also durch drei Meßstellen festgelegt. Auf diese Art und Weise wurden Eichkurven für die vertikalen Autoklavenanordnungen aufgenommen, wie sie Abbildung 13 zeigt.

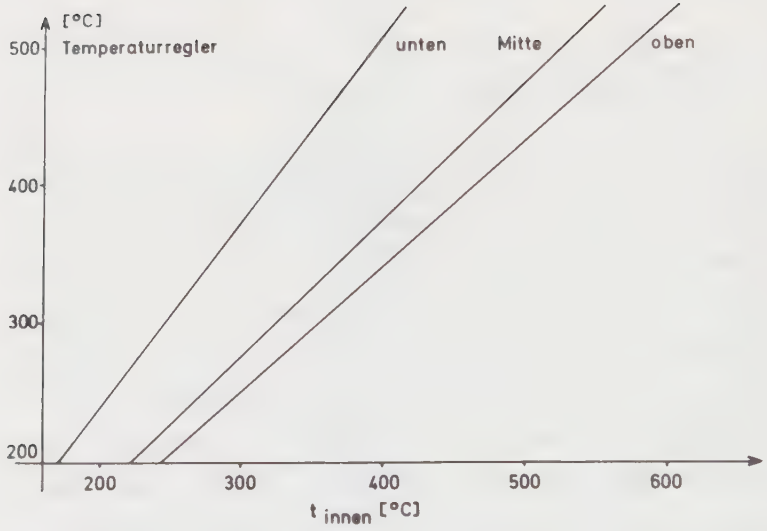



Abb. 13: Eichkurven für senkrechte Autoklavenanordnung mit $\Delta T = T_1 \longrightarrow T_2$ $(T_2 > T_1)$, gemessen bei 1930 bar

Im Fall der schwenkbaren Apparatur wurde der Temperaturgradient vor jedem Versuch gemessen, da die Eichkurven nur für konstante Neigungswinkel gelten können. Die Messungen wurden mit Probenkapseln aus Nickel und Silber durchgeführt, um auch deren Wärmeleitung zu berücksichtigen und möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten. Die Kurven zeigen, daß der Temperaturgradient über den ganzen Probenraum nicht linear, sondern in der unteren Hälfte größer ist als in der oberen Hälfte. Außerdem wächst der Gradient mit steigender Temperatur.

## 4.4 Wahl des Ampullenmaterials

Aus mehreren Gründen ist es ratsam bzw. notwendig, die Probensubstanzen nicht direkt in den Autoklaven einzufüllen, sondern die Proben in Ampullen einzubetten. Obwohl die Spezialstähle hochkorrosionsfest sind, werden sie nach einigen tausend Betriebsstunden von den unter hydrothermalen Bedingungen sehr aggressiven Lösungsmitteln angegriffen. Einerseits würden dadurch die Proben verunreinigt, andererseits würde die Lebensdauer der teueren Bomben herabgesetzt. Arbeitet man mit Mineralisatoren bestimmter Konzentrationen, so können diese Konzentrationen nur im abgeschlossenen System aufrecht erhalten werden. Hinzu kommt, daß das Wasser als Druckmedium und auch das $CO_2$ durch die Apparaturen verunreinigt sind und also nicht mit den Probensubstanzen in Berührung kommen dürfen.

Das Ampullenmaterial muß chemisch inert und möglichst leicht zu bearbeiten sein. In Frage kommen Silber, Gold, Platin, Nickel und Glas für neutrale und alkalische Lösungen. Für saure Lösungen sind Silber, Gold, Platin, Glas und Quarz geeignet. Die Edelmetalle sind äußerst inert und leicht zu bearbeiten. Wegen der hohen Kosten wurde auf Platin völlig verzichtet. In den meisten Fällen wurde Silberrohr benutzt. Bei extrem scharfen Versuchsbedingungen oberhalb 500°C und 3000 atm wurde einmal dendritisch gewachsenes Silber im Röhrchen gefunden. Sonst ist nie beobachtet worden, daß die Rohre angegriffen wurden.

Nickelampullen wurden in den Autoklaven mit den 20mm-Bohrungen eingesetzt. Sie waren gegenüber den in dieser Arbeit benutzten Lösungsmitteln und Mineralisatoren ausreichend inert. In einem Fall entstand aus alkalischer Lösung $NiTiO_3$. Nickel ist im Vergleich zu den Edelmetallen sehr viel preiswerter, aber es ist auch schwerer zu bearbeiten.

Die formbaren Ampullen haben den entscheidenden Vorteil, daß sie eine Druckregelung unabhängig vom Füllgrad erlauben, während dies bei Glas- und Quarzampullen nicht möglich ist. Glasampullen sind für alle Medien gut verwendbar bis 200°C. Sie sind billig und sehr leicht zu bearbeiten und halten Außendrücken bis zu 2000 atm stand. Bei Temperaturen oberhalb 200°C wurden Quarzampullen eingesetzt. Quarz wird in saurem Medium nur leicht angegriffen, besonders an der Phasengrenze flüssig-gasförmig.

## 5. Praeparativer Teil

### 5.1 Arbeitstechnik bei der Hydrothermalsynthese und Auswertung der Versuche

Die Nickelrohre waren 20-22 cm lang, hatten einen Außendurchmesser von 10 mm, 1 mm Wandstärke und ca. 9 ml Volumen. Sie wurden zunächst einseitig elektrisch mit Schutzgas (Ar) zugeschweißt, dann mit der Probensubstanz und dem Lösungsmittel gefüllt, in flüssiger Luft eingefroren und zugeschweißt. Eine luftblasenfreie Füllung war am besten mit einer langen Spritze durchzuführen. Nach dem Einsetzen in die Apparatur konnte im Fall der Ni-Rohre gleich der gewünschte Enddruck auf den Autoklaven gegeben werden. Sodann wurde langsam aufgeheizt und der Enddruck dabei konstant gehalten. Die Stelle, an der das Ni-Rohr vom äußeren Überdruck zusammengedrückt wurde, konnte man vorausbestimmen, indem man die betreffende Stelle vor Versuchsbeginn etwas andrückte. Man erzielte so die Wirkung einer schwachen Sperre. Nach Versuchsende wurde das Ni-Rohr eingefroren und quer in mehrere Teile zersägt. Die Proben wurden durch Glasfritten abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen konnten die Ni-Späne, die beim Sägen entstanden waren, leicht mit einem Magneten entfernt werden.

Die Feinsilberrohre waren ca. 15 cm lang, hatten einen Durchmesser von 5 mm und ein Volumen von ca. 2,5 ml. Die an einem Ende mit einem Knallgasgebläse zugeschweißten Rohre wurden auf die gleiche Art gefüllt wie die Ni-Rohre. Zum Zuschweißen des zweiten Endes wurde das Rohr wieder in flüssige Luft getaucht.

Ebenso wie bei den Ni-Rohren konnte auf die eingesetzten Rohre schon vor dem Aufheizen der gewünschte Enddruck gegeben und dieser während des Aufheizens konstant gehalten werden. Nach Versuchsende mußte darauf geachtet werden, daß auch während des Abkühlens des Autoklavens ständig ein Überdruck von außen herrschte, da sonst die dünnwandigen Silberkapseln sehr leicht reißen konnten. Die erkalteten Rohre wurden möglichst ohne Erschütterung aus den Autoklaven genommen, eingefroren und in mehrere Teile zerschnitten, um so eventuell transportierte Substanz vom Bodenkörper zu trennen. In der Regel waren die Proben nach 24 Stunden Trocknung im Vakuumexsikkator über Blaugel pulvrig trocken. Alle Proben wurden gründlich mit einem Stereomikroskop auf ihren Kristallisationsgrad untersucht und eventuell aufgetretene Kristalle wurden ausgelesen, unter einem Polarisationsmikroskop auf Auslöschung geprüft und für Röntgenbeugungsaufnahmen in Lindemann-Kapillaren aufbewahrt. Die Röntgenaufnahmen - in den meisten Fällen waren es Debye-Scherrer-aufnahmen mit einem Kameraradius von 57,3 mm, in einigen Fällen auch asymmetrische Guinier-Aufnahmen in Subtraktionsstellung und Zählrohrdiffraktometeraufnahmen mit Geiger-Müller-Zählrohr - wurden mit CuKα- Strahlung bei Nickelfilterung, bei Guinieraufnahmen ohne Ni-Filter, angefertigt. Die Guinier-Kamera ist in eigener Werkstatt gebaut worden und hat einen Durchmesser von 114,6 mm.

Die Aufnahmen sind in allen Fällen mittels eines Koinzidenzmaßstabes ausgemessen worden. Zum Vergleich der eigenen Aufnahmen mit der Literatur wurden alle in der ASTM-

Kartei aufgeführten Ti-O-Verbindungen sowie die von Yoganarasimhan und Rao[86] angegebenen Daten für Brookit herangezogen. Außerdem wurden für Vergleichszwecke Röntgenbeugungsaufnahmen von fein zermörserten natürlichen Kristallen aller drei $TiO_2$-Modifikationen angefertigt. Die Kristalle wurden mir freundlicherweise aus der Privatsammlung des Referenten dieser Dissertation zur Verfügung gestellt.

Nach eigenen Erfahrungen und denen anderer Mitarbeiter dieses Instituts[103, 104] mit Glasampullen hat sich gezeigt, daß transportierte Substanz wegen mangelnder Haftung an der oberen Gefäßwand wieder auf den Bodenkörper zurückfällt. Daß dies wahrscheinlich auch in den Silberröhrchen der Fall war, zeigt die bei fast allen Versuchen mit senkrechter Autoklavenanordnung gemachte Erfahrung, daß nach Versuchsende der obere Teil des Bodenkörpers besser kristallisiert war als der untere. In vielen Fällen, in denen mehrere Modifikationen nebeneinander vorlagen, war das Mengenverhältnis der Modifikationen im oberen Teil stark verschieden von dem des unteren Teils. Aus diesem Grund wurden von den meisten Proben zwei Röntgenaufnahmen von verschiedenen Stellen des Bodenkörpers angefertigt, von einigen Proben bis zu sechs Aufnahmen.

## 5.2 Darstellung von amorphem $TiO_2$

Die Hydrothermaltechnik bietet sowohl die Möglichkeit der Umkristallisation als auch die der Synthese. In der vorliegenden Arbeit lag das Schwergewicht auf Umkristallisationen,

bzw. Kristallisationen von amorphem $TiO_2$ als Ausgangsmaterial. Als geeignet erwies sich ein Praeparat, das durch Hydrolyse von Titantetraisopropylat nach einer Vorschrift von Keesmann[5] hergestellt worden war. Titantetraisopropylat der Firma Dynamit Nobel wurde zu diesem Zwecke zweimal im Vakuum destilliert (Sdp. 40°C bei 0,1 Torr). NMR-Messungen und Massenspektren zeigten keine Verunreinigungen mehr. Zweckmäßigerweise wurde das Destillat in dem zur Hydrolyse vorgesehenen Kolben aufgefangen. Auf diese Weise wurde ein Umgießen der Substanz vermieden, was bei vorhergehenden Versuchen immer zu vorzeitiger und unkontrollierbarer Hydrolyse an der Gefäßwand führte, selbst wenn die gesamte Hydrolyseapparatur evakuiert und dann mit vorgetrocknetem Stickstoff ($P_4O_{10}$) mehrere Stunden gespült worden war.

Die Hydrolyse wurde durchgeführt unter $N_2$-Atmosphäre in einer Apparatur aus Vierhalskolben, KPG-Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Innenthermometer und Gaseinleitungsrohr. Die Praeparate waren am längsten röntgenamorph nach einer Hydrolyse bei 0 - 5°C (Eis/Kochsalzkühlung) und einer zugetropften Wassermenge von 3-5-fachem Überschuß. Die so erhaltenen reinweißen Hydrolysate enthielten nach mehrfachem Waschen mit $H_2O$ bidest. und Aceton und 60-stündigem Trocknen im Vakuum über Blaugel ca. 60 % Wasser (chem. Analyse und Thermogramm) und waren nach Infrarotspektren frei von organischen Resten und bis auf 0,2 - 0,3 % frei von absorbiertem $CO_2$. Eine Beeinflussung der Kristallisation durch solches $CO_2$ wurde nie beobachtet. Der Wassergehalt der Hydroly-

sate nahm bei längerer Lagerung über Blaugel ab. So zeigten Thermogramm und Analyse nach dreiwöchiger Aufbewahrungszeit im Exsikkator noch ca. 40 % $H_2O$, welches oberflächlich gebunden und stufenlos bis 100°C abgegeben war. Erste Röntgenbeugungsreflexe waren zu sehen bei Praeparaten mit Wassergehalten unterhalb etwa 40 %. Deby-Scherrer-Aufnahmen zeigten stark diffuse Reflexe des Anatas und auch den (121)-Reflex des Brookits. Eine längere Erhaltung des amorphen Zustandes war möglich bei Lagerung des auf ca. 60 % $H_2O$-Gehalt gebrachten Hydrolysates ohne Trocknungsmittel. Detaillierte Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kristallisation des $TiO_2$ von der Menge und Art des gebundenen Wassers werden zur Zeit durchgeführt.

Einige Hydrothermalversuche wurden durchgeführt mit einem Hydrolysat von Titantetrafluorid. Hierzu wurde $TiF_4$ der Firma Ferak AG in bidestilliertem Wasser gelöst und langsam mit der stöchiometrischen Menge 0,01m NaOH-Lösung versetzt. Das reinweiße Hydrolysat war nach dem Waschen mit $H_2O$ bidest. und 48-stündigem Trocknen im Exsikkator über Blaugel ebenfalls röntgenamorph. Über die Haltbarkeit solcher Hydrolysate kann noch nichts ausgesagt werden, da sie nur in kleineren Mengen und für jeden Versuch frisch hergestellt wurden. Titantetrafluorid hat gegenüber $TiCl_4$ den Vorteil, daß die Hydrolyse in wäßriger Lösung und sehr viel schonender vorgenommen werden kann.

## 5.3 Versuche ohne Mineralisator

### 5.3.1 $TiO_2+H_2O$ in $\Delta T = T_2 \longrightarrow T_1$

Bei der Hydrothermalapparatur mit hängender Anordnung der Autoklaven befindet sich der zu transportierende Bodenkörper in der heißen Zone. In dieser Anlage wurden Versuche durchgeführt, röntgenamorphes Titandioxid mit bidestilliertem Wasser zu transportieren. Definierte Aquokomplexe des $Ti^{4+}$-Ions sind in neutraler Lösung bisher nicht bekannt[105], daher kann über Transportgleichgewichte in diesem Medium nichts ausgesagt werden.

Jeweils 200mg des amorphen $TiO_2$ wurden sehr fein gemörsert in Feinsilberröhrchen gefüllt und mittels einer Spritze mit 2ml bidestilliertem Wasser versetzt bis zu einem Füllgrad von ca. 90 %. Versuche bei 10 verschiedenen Temperaturen zwischen 110°C und 420°C und drei verschiedenen Drücken zwischen 950 bar und 1930 bar wurden über Zeiträume von 5 bis 34 Tagen durchgeführt. Unabhängig vom gewählten Druck bildete sich oberhalb 220°C in einem Temperaturgradienten bis zu 200°C ausschließlich Rutil. Das amorphe Ausgangsmaterial kristallisierte dabei so gut durch, daß Debye-Scherrer-Aufnahmen schärfere Reflexe, vor allem im Rückstrahlbereich, ergaben als die von natürlich gewachsenem Rutil. Die Versuchsbedingungen für das synthetische Produkt waren: 400°C am Ort des Bodenkörpers, $\Delta T$ = 195°C, 950 bar und 34 Tage Versuchsdauer.

Mit sinkender Versuchstemperatur und damit kleiner werdendem Temperaturgradienten verschlechterte sich der Kristallisationsgrad des Rutils. Ein Versuch von 10 Tagen Dauer, 1650 bar und $T_2$ = 305°C ergab ein Produkt, dessen Debyeogramm im Rückstrahlbereich nicht mehr auszumessen war. Unter 13 Versuchen war nur einer, bei dem sich neben Rutil eine Spur Anatas gebildet hatte. Das war der Fall bei dem niedrigsten der gewählten Drücke, 950 bar und 400°C. Die Versuchsdauer betrug nur 10 Tage, so daß es wahrscheinlich ist, daß sich gegenüber dem zuerst erwähnten Versuch mit 34 Tagen Dauer noch nicht aller Anatas in Rutil umgewandelt hatte. Zufälligkeiten werden die Umwandlung verzögert haben, denn bei weiteren Versuchen mit 10 Tagen Dauer wurde kein Anatas mehr beobachtet. Die Praeparate waren alle mikrokristallin und von blaugrauer Farbe, also wahrscheinlich schwach anreduziert.

Ab 215°C wurden bei Drücken von 1650 bar und 1930 bar Anatas und Brookit gebildet. Beide Modifikationen lagen im Verhältnis von etwa 30:70 % nebeneinander vor. Ein Versuch in einem Temperaturgradienten von 110 ⟶ 65°C bei 1930 bar und 10 Tagen Dauer führte zu einem hellbeigen Praeparat, das viele glasklare Körper enthielt, die aber kein regelmäßiges Flächenwachstum erkennen ließen. Einige dieser Bröckchen von ca. 0,05 - 0,1mm Größe waren hart, andere ließen sich wie Mus zerdrücken. Einige wenige sehr kleine Kristalle zeigten unter dem Polarisationsmikroskop regelmäßige Auslöschung. Wegen der zu geringen Größe gelang es jedoch nicht, solche Kristalle für Weißenbergaufnahmen zu praeparieren. Auch bei diesem Versuch zeigte sich, daß der obere Teil des

Bodenkörpers besser durchkristallisiert war als der untere; ebenso war der Mengenanteil an Brookit im oberen Teil höher als im unteren. In der oberen Spitze des Silberröhrchens befanden sich nach dem Öffnen einige größere Individuen, was aber nicht als Zeichen für einen Stofftransport gewertet werden darf, da diese Teilchen nicht fest an der Gefäßwand hafteten. Sie könnten beim Aufschneiden des Silberröhrchens vom Lösungsmittel dorthin gespült worden sein.

Um die Frage des Transportes etwas näher zu untersuchen, wurde ein Versuch in der schwenkbaren Anlage angesetzt mit einem $\Delta T$ von 215°C $\longrightarrow$ 190°C und 1650 bar, also an der oberen Bildungsgrenze des Brookits in dieser Richtung des Temperaturgradienten. Nach 5 Tagen Versuchsdauer konnte aber auch in dieser Anlage kein Stofftransport festgestellt werden. Die gesamte Probensubstanz saß an der Stelle der heißen Zone, war blaßgelb gefärbt und enthielt viele klar durchsichtige, kleinere und größere Stücke, die sich nach Röntgenbeugungsuntersuchungen aber nicht als Kristalle erwiesen. Debye-Scherrer-Aufnahmen von diesen Stücken und vom übrigen Pulver zeigten die Brookitreflexe von nicht sehr gut durchkristallisierter Substanz.

Nachdem bei einem späteren Versuch sehr gut kristallisierter Brookit entstanden war, wurden zwei Ansätze aus 200mg amorphem $TiO_2$ mit ca. 5 % Brookit und bidestilliertem Wasser gefahren. Das erhoffte Wachsen der kleinen Bookitkristalle, die in einem späteren Abschnitt beschrieben werden, blieb aus. Auch eine gute Impfwirkung war nicht fest-

zustellen. Zwar bildete sich bei $\Delta T = 110°C \longrightarrow 65°C$, bzw. $130°C \longrightarrow 75°C$, 1930 bar und 32 Tagen Dauer wie in dem vorher beschriebenen Fall Brookit, aber auch dieser lag im Gemisch mit Anatas vor, ebenfalls im Mengenverhältnis von etwa 70 : 30 %. Die Proben waren elfenbeinfarben und hatten vollständig durchreagiert, d.h. es war kaum noch pulverförmiges Material vorhanden. Die größeren Individuen waren nur zum Teil glasklar, zeigten aber keine regelmäßigen Flächen und Kanten und auch keine Auslöschungen. Sie sind mit sehr feinen Glassplittern vergleichbar. Einige ausgelesene größere Bröckchen ergaben sehr diffuse Röntgenreflexe, so daß der Verdacht auf einen glasähnlichen Zustand naheliegt.

Es hat sich in dieser Versuchsreihe Brookit aus alkalifreiem Medium gebildet. Damit kann schon gesagt werden, daß Brookit keine Na-stabilisierte Form des $TiO_2$ ist. Die Ergebnisse von Schwarzmann[1] wurden somit untermauert.

### 5.3.2 $TiO_2 + H_2O$ in $\Delta T = T_1 \longrightarrow T_2$

Über das Vorzeichen und die Größe des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von $TiO_2$ in Wasser unter hydrothermalen Bedingungen liegen bisher keine Angaben vor. Kuznetsov und Panteleev[55] haben bei ihren hydrothermalen Rutilsynthesen festgestellt, daß zumindest in $NH_4F$-Lösung ein negativer Temperaturkoeffizient vorliegt. Da nicht auszuschließen ist, daß die gleichen Verhältnisse in reinem Wasser vorliegen, wurden auch Versuche durchge-

führt, bei denen die Ausgangssubstanz sich in der kälteren Zone befand und zur heißeren Zone transportiert werden sollte.

Es wurden Versuche bei zehn verschiedenen Temperaturen zwischen 170°C und 365°C an der Stelle der Probensubstanz, entsprechend 245°C und 535°C an der heißesten Stelle, durchgeführt. Die Drücke waren zwischen 950 bar und 4150 bar gewählt, und die Versuchsdauern betrugen bis zu 32 Tagen. Es wäre in einigen Fällen, besonders bei hohen Drücken, interessant gewesen, höhere Temperaturen zu wählen. Damit wären jedoch die Anforderungen an das Autoklavenmaterial zu groß geworden.

In diesem Gradienten haftete bei einigen Versuchen offensichtlich transportierte Substanz an der oberen Innenwand der Feinsilberröhrchen. Stofftransport vorausgesetzt, bedeutet dies, daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des amorphen $TiO_2$ in Wasser ein negatives Vorzeichen hat.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wurde in der schwenkbaren Apparatur ein Versuch aus amorphem $TiO_2$ und $H_2O$ bidest. mit Ni-Rohr als Hülle angesetzt, der 6 Tage lang bei 1650 bar einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 230°C \longrightarrow 360°C$ ausgesetzt war. Der Autoklav hatte dabei eine Neigung von ca. 5°, wodurch ein Herunterfallen eventuell gebildeter größerer Kristalle in die kältere Lösungszone vermieden werden sollte. Die Ausgangssubstanz lag an der tieferen Stelle. Nach Versuchsende wurde das Ni-Rohr vor-

sichtig unter Beibehaltung der Neigung aus dem Autoklaven genommen und im Eisfach eingefroren. Dadurch ist mit Sicherheit vermieden worden, daß transportierte Substanz mit Bodenkörper durch das Lösungsmittel durcheinandergespült wurde oder auch daß Bodenkörper beim Öffnen in den vorderen Teil des Rohres gelangte. Nach Zersägen des gefrorenen Rohres in drei Abschnitte zeigte sich tatsächlich ein erheblicher Transport. In allen drei Zonen befand sich Substanz, in der oberen, höher gelegenen Zone sogar mehr als in der unteren, der Lösungszone. Während die Probe im unteren Teil hell bis beige aussah, war eine zunehmend starke Gelbfärbung nach oben hin zu beobachten. In allen drei Zonen hatte sich Brookit gebildet. In dem mittleren Abschnitt war außerdem Anatas entstanden und im oberen Teil überwog der Anatasanteil den des Brookits. Die Röntgenreflexe von Substanz aus der heißeren Zone waren schärfer als von solcher aus der Lösungszone, was auf eine bessere kristalline Durchbildung der Proben schließen läßt. Es wird später noch gezeigt werden, daß offensichtlich auch in alkalischem Medium ein negativer Temperaturkoeffizient vorliegt.

Wie schon unter den im vorigen Kapitel genannten Bedingungen so wurde auch bei diesem Temperaturgradienten beobachtet, daß sich neben mikrokristallinem Pulver glasähnliche, größere Körper bildeten, die nicht als Kristalle bezeichnet werden können, da sie nicht regelmäßig unter dem Polarisationsmikroskop auslöschten und auch keinerlei Härte besaßen. Unter Druck sprangen sie nicht, sondern zerkrümelten wie zusammenhaftendes Pulver. Solche Stücke zeigten,

wenn sie einzeln röntgenographisch untersucht wurden, die Reflexe des Brookits in Form nicht sehr scharfer Pulverlinien trotz verwendeter Lindemannkapillaren von nur 0,1 mm Durchmesser. Wahrscheinlich handelt es sich um Konglomerate sehr kleiner Brookitkristallite mit sehr großer Fehlordnung. Bemerkenswert ist, daß sich bei Anatas- und Rutilproben diese Konglomerate nicht zeigten.

Bei den Versuchen in diesem Temperaturgradienten bildeten sich, abhängig von den Versuchsbedingungen, alle drei $TiO_2$-Modifikationen. Durch die große Zahl der Versuche und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war es möglich, ein Diagramm aufzustellen, das die Stabilitätsgebiete des Rutils, des Anatas und des Brookits in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wiedergibt. Abbildung Nr. 14 zeigt dieses Diagramm. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf den Ort des Bodenkörpers, der wegen der senkrechten Anordnung der Autoklaven immer unten im Rohr ist. Durch Rauten, Kreise und Rechtecke sind nur solche Versuche angegeben, bei denen sich die betreffenden Phasen ohne Nachbarphasen gebildet haben. Diese Ergebnisse sind z.T. mehrfach, mindestens aber einmal reproduziert worden. Außerdem gab es einige Versuche, bei denen im Stabilitätsbereich des Brookits Gemische von Brookit und Anatas entstanden mit mindestens 50 % Brookit. Eine Ausnahme bildeten die Versuche bei 300°C und 1650 bar. Unter diesen Bedingungen entstand in einigen Fällen Brookit als einzige Phase, in anderen ein Gemisch aller drei Modifikationen; mitunter waren die drei Formen nach Zonen verschieden zu finden, ohne daß sich aus der Reihenfolge der Zone

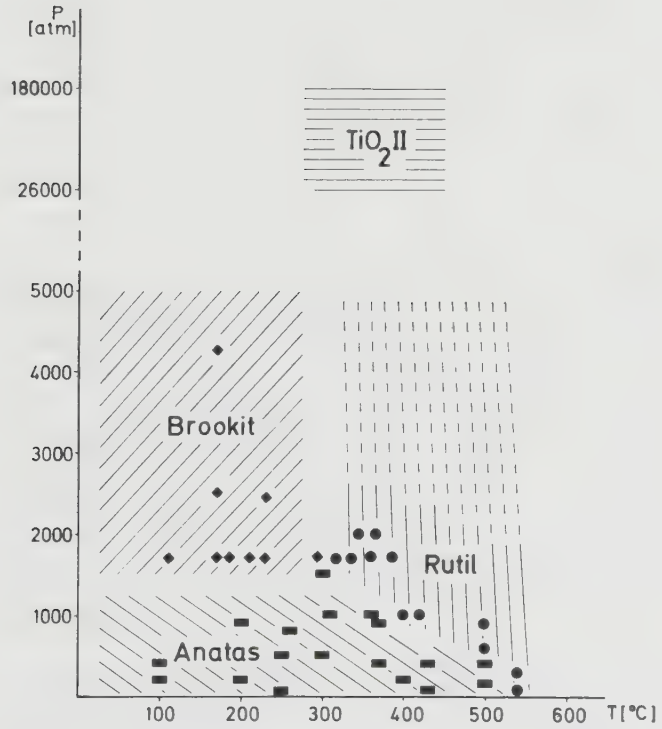



Abb. 14: Stabilitätsbereiche von Rutil, Brookit und Anatas in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

eine Regelmäßigkeit hätte erkennen lassen. Anatas trat nicht als einzelne Phase auf. 300°C war die in dieser Versuchsreihe höchste Bildungstemperatur für Brookit. 1650 bar war der höchste Druck, bei dem größere Mengen Anatas beobachtet wurden. Erst oberhalb 300°C fand sich Rutil. Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, stoßen in diesem Punkt die drei Stabilitätsbereiche aneinander. Diesen Punkt kann man als Tripelpunkt bezeichnen, der mit einem Tripelpunkt in Phasengleichgewichten, wie z.B. dem des Wassers, zu vergleichen ist.

Bei einem Druck von 950 bar bildete sich bis zu 365°C in jedem Fall Anatas. Bemerkenswerterweise trat diese Modifikation nie allein auf, sondern war immer begleitet von Rutil oder Brookit, wenn auch nur zu ganz geringen Anteilen. Die Versuchsergebnisse im Anatasgebiet unterhalb 950 bar stammen aus der Arbeit von Schwarzmann[1] und sind zur Vervollständigung dieses Diagramms mit angegeben worden. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse kann man die oberste Bildungsgrenze des Anatas bei 500°C und 100 bar annehmen. Bei 1650 bar tritt schon ab 300°C nur noch Rutil auf. Wie die Dichte von Anatas im Vergleich zu der des Rutils vermuten läßt, bewirkt eine Druckerhöhung auch eine Verschiebung des Phasengleichgewichts zur dichteren Modifikation. In gleicher Richtung wirkte eine Temperaturerhöhung bei konstantem Druck. War nach einem Versuch bei 950 bar im Gradienten von $\Delta T$ = 360°C⟶525°C und 14 Tagen Dauer überwiegend Anatas und nur wenig Rutil zu finden, so war bei Temperaturen von $\Delta T$ = 365°C⟶535°C und gleichem Druck der Rutilanteil schon nach 12 Tagen größer als der des

Anatas. Diese experimentellen Befunde stimmen gut überein mit den Ergebnissen von Jamieson und Olinger[95].

Bei Versuchen im Anatasbildungsbereich, nahe an der Grenze zum Rutil, wurden bei je zwei Ansätzen Temperatur und Druck konstant gehalten und nur die Versuchsdauer verändert, um festzustellen, ob sich Anatas in Rutil umwandelt, also eventuell als Vorstufe des Rutils angesehen werden kann, oder ob sich beide Modifikationen völlig unabhängig voneinander bilden. Der Druck betrug bei all diesen Versuchen 950 bar. Zwei Versuche hatten einen Temperaturgradienten von $\Delta T$ = 360°C ⟶ 525°C, der eine davon lief 14 Tage, der andere 21 Tage. Nach Versuchsende war bei dem ersteren der Anatasanteil wesentlich größer als der Rutilanteil. Zur Abschätzung dienten die stärksten Reflexe beider Modifikationen. Beim zweiten Versuch war gleichviel Rutil wie Anatas entstanden. Beide Formen waren auch besser durchkristallisiert als nach 14 Tagen. Ein dritter Versuch unter gleichen Bedingungen und 12 Tagen Dauer ergab wiederum mehr Anatas als Rutil.

Ausführliche Untersuchungen über die Umwandlung von Anatas in Rutil hat Vahldiek[93] durchgeführt und gefunden, daß Anatas irreversibel mit $dT/dP$ = -0,02 Grad/bar in Rutil übergeht. Vahldiek hat dazu aber statische Drücke verwendet. Die Verhältnisse im hydrothermalen System, wie sie in dieser Arbeit vorlagen, können anders sein, da die Umwandlung eventuell über einen anderen Mechanismus

verläuft. Übereinstimmend mit Vahldiek kann Anatas als metastabil bezeichnet werden. Die P-T-Abhängigkeit der Umwandlung ist ähnlich der von Vahldiek gefundenen, wenn auch über die exakte Größe nichts ausgesagt werden kann. Die Umwandlungstemperaturen liegen im hydrothermalen System allerdings wesentlich tiefer. Nach Vahldiek wandelt sich Anatas bei statischem Druck von 3,8 kbar bei 790°C in Rutil um und bei 1 bar erst bei etwa 900°C. Im hydrothermalen System tritt Anatas bei 3,8 kbar gar nicht auf und bei 100 bar war die höchste beobachtete Bildungstemperatur, wie schon erwähnt, 500°C. Da im hydrothermalen System Lösungsgleichgewichte vorliegen, ist es verständlich, daß sich die stabilere Modifikation schon bei niedrigeren Temperaturen bildet als bei einer Probe, die trocken einem statischen Druck ausgesetzt wird. Im letzteren Fall kommen für eine Umwandlung nur Festkörperreaktionen, wahrscheinlich mit Fehlstellenmechanismen, in Frage. Solchen Proben muß viel thermische Energie zugeführt werden, um genügend große Beweglichkeit der Gitterbausteine zu erhalten.

Wie schon kurz erwähnt, haben Kuznetsov und Panteleev[55] Rutileinkristalle auf hydrothermalem Wege gezüchtet. In $NH_4HCO_3$- und $(NH_4)_2CO_3$-Lösungen (10 - 20 %) konnten sie kein Wachsen eines in der kälteren Zone aufgehängten Impfkristalles beobachten. In $NH_4F$-Lösung stellten sie eindeutig einen negativen Temperaturkoeffizienten fest. Der Impfkristall in der kalten Zone löste sich auf, während in der heißeren Zone Kristalle bis 1 mm Länge wuchsen. Die eigenen Versuche

in diesem Temperaturgradienten zeigten bei Bedingungen, die Rutil entstehen ließen, fast immer einen Stofftransport. In der oberen Spitze der Feinsilberröhrchen fand sich meist hellgraue bis sandfarbene z.T. fest an der Wandung anhaftende Substanz, die von glitzernden Teilchen durchsetzt war. In der unteren Hälfte der Röhrchen war die Farbe etwas dunkler, etwa mausgrau mit bläulichem Unterton. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigten an allen Orten der Röhrchen Rutil von gleich guter Qualität. Unter dem Mikroskop waren die Proben durchweg mikrokristallin. Im abgebildeten Diagramm ist das Stabilitätsgebiet des Rutils nur bis 550°C eingezeichnet worden. Höhere Temperaturen wurden bei dem vorhandenen Autoklavenmaterial nicht gewählt. Wie weit das Stabilitätsgebiet bei hohen Drücken und hohen Temperaturen reicht, ist nicht bekannt, darum wurde das wahrscheinliche Gebiet im Diagramm gestrichelt angegeben. Der Vollständigkeit und Übersicht wegen wurde das Stabilitätsgebiet der Hochdruckmodifikation mit angegeben, obwohl diese Form in der vorliegenden Arbeit nicht dargestellt worden ist, was mit der Hydrothermaltechnik wegen der erforderlichen hohen Drücke auch nicht möglich war.

Ein breites Grenzgebiet zwischen Brookit und Rutil ist freigelassen worden, da in diesem Bereich keine einheitlichen Proben entstanden waren. Nach den Untersuchungen von Jamieson und Olinger[95] wächst die Stabilität von Brookit mit steigendem Druck zwar gegenüber Anatas, sie fällt aber

gegenüber Rutil. Zwei Versuche bei 4150 bar und $\Delta T$ = 170°C ⟶ 245°C, an der Grenze der Belastbarkeit der Autoklaven, ergaben noch Brookit. Die Druckabhängigkeit der Brookitbildung gegenüber der des Rutils ist wahrscheinlich nicht so stark wie die des Anatas, dennoch wird sich wahrscheinlich die Grenze zwischen Brookit und Rutil mit höheren Drücken zu niedrigeren Temperaturen verschieben.
Bei den bisherigen Hydrothermalversuchen wurde noch keine untere Temperaturgrenze für die Bildung von Brookit gefunden. Da die Kristallisationsgeschwindigkeiten bei Temperaturerniedrigung stark abnehmen und die Versuchszeiten damit sehr lang werden, sind bisher keine Versuche unter 110°C durchgeführt worden. Untersuchungen über diesen Teil des Phasendiagramms sollen folgen.

Brookit bildet sich reproduzierbar bei allen Versuchen unterhalb 300°C und oberhalb 1650 bar. Neben den angegebenen reinen Brookitproben sind viele Proben entstanden, bei denen ein geringer Anteil Anatas als Begleitphase festzustellen war. Dies war auch der Fall bei Versuchen mitten im Stabilitätsgebiet des Brookits, allerdings nur bei kürzeren Versuchsdauern. So zeigten z.B. zwei Versuche bei 2400 bar und 170°C bzw. 230°C nach 5 Tagen schwache Anatasanteile. Wurde solch ein Versuch erst nach 21 Tagen abgebrochen, war nur noch Brookit festzustellen. Aufgrund dieser Ergebnisse könnte man vermuten, daß sich nach gewisser Zeit Anatas in Brookit umwandeln kann. Nach den Paulingschen Regeln ist Brookit ja auch die stabilere

Modifikation. Diese Vermutung ist bisher aber weder bestätigt noch widerlegt worden, obwohl Knoll[9] angibt, durch Mahlen eines Brookit-Anatasgemisches mit mindestens 60 % Brookit in einer Kugelmühle Anatas in Brookit umgewandelt zu haben. Der Mechanismus einer solchen Umwandlung wäre aber in jedem Fall ein anderer als der in einem Lösungsgleichgewicht.

Um die eigenen Vermutungen näher zu prüfen, wurden Versuche angesetzt mit $TiO_2$ als Ausgangsmaterial, das nach langem Stehen schwach kristallisiert war und sowohl die Röntgenbeugungsreflexe des Anatas als auch des Brookits zeigte. Die Versuchsbedingungen waren verschieden, aber innerhalb des Stabilitätsgebietes des Brookits. Nach Beendigung der Versuche waren in jedem Fall die Brookitreflexe stärker geworden. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß der Brookitanteil auf Kosten der Anatasmenge gestiegen war, was die Vermutungen einer Umwandlung unterstützen würde. Eine zweite Möglichkeit könnte die sein, daß nur ein kleiner Teil des Ausgangsmaterials vorkristallisiert war und der andere noch aktivere Teil unter den gegebenen Versuchsbedingungen Brookit ergab, indes der Anatasanteil bestehen blieb. Die Tabelle Nr. 3 zeigt die Werte und die geschätzten Intensitäten der Ausgangssubstanz im Vergleich zu denen einer Probe, die bei 230°C und 1650 bar 10 Tage lang im Autoklaven war.

$TiO_2$

| Ausgangssubstanz | | nach Versuch | |
|---|---|---|---|
| d | I | d | I |
| 3,49 | st,diff | 3,52-3,46 | sst |
| 2,89 | w | 2,89 | st |
| 2,36 | m,diff | 2,47 | w |
| 1,89 | m,diff | 2,36 | m |
| 1,68 | m,diff | 2,24 | w |
| 1,46 | w,diff | 2,12 | w |
| | | 1,96 | w |
| | | 1,89 | st |
| | | 1,84 | sw |
| | | 1,69 | m |
| | | 1,65 | m |
| | | 1,61 | w |
| | | 1,54 | sw |

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, sw = sehr schwach, diff = diffus

Tabelle Nr. 3: Vergleich von Röntgenbeugungsreflexen vorkristallisierten Titandioxids vor dem Versuch und nach dem Versuch bei 230°C, 1650 bar

Während im Debyeogramm der Ausgangssubstanz der Reflex d=2,89 nur schwach zu erkennen war - dieser Netzebenenabstand tritt in Anatas nicht auf, er war zur Unterscheidung und Mengenabschätzung einer der wichtigsten nicht koinzidierenden Werte - war die Intensität des gleichen Reflexes

nach dem Versuch stark. Die Probe war insgesamt nicht sehr gut durchkristallisiert, deshalb war die Röntgenbeugungsaufnahme nur bis $2\theta = 60°$ ausmeßbar. Wahrscheinlich ist dies auf die geringere Aktivität der verwendeten Ausgangssubstanz gegenüber der amorphen Ausgangssubstanz zurückzuführen. Durch die schwache Kristallisation des $TiO_2$ nach 4-monatiger Lagerzeit war dessen Oberfläche kleiner geworden. Auch der Wassergehalt dieser Ausgangssubstanz war auf 21,4 % gesunken. Wie schon erwähnt, soll noch untersucht werden, ob der Wassergehalt die Kristallisation in irgendeiner Form beeinflußt.

Nach diesen Versuchen bleibt die Vermutung einer Umwandlung bestehen, sie ist aber nicht zur Gewißheit geworden, da es nicht gelang, aus vorkristallisiertem Ausgangsmaterial hydrothermal völlig reine Brookitproben ohne Nachbarphase zu erhalten. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet sollen fortgesetzt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es sowohl im Temperaturgradienten $\Delta T = T_2 \longrightarrow T_1$ als auch in $\Delta T = T_1 \longrightarrow T_2$ gelungen ist, aus amorphem Titandioxid Brookit ohne Nachbarphase mikrokristallin darzustellen. Brookit braucht zu seiner Entstehung unter den angegebenen Bedingungen nicht unbedingt Natrium als Stabilisator. Keesmann[5] hat bei seinen Untersuchungen im System $TiO_2$ - $Na_2O$ - $H_2O$ die Drücke im Autoklaven über den Füllgrad regeln müssen und ist dabei nur bis zu 950 bar gekommen. Bei diesen für hydrothermale

Synthesen niedrigen Drücken entstand auch in der vorliegenden Arbeit kein Brookit ohne Zusätze von Mineralisatoren.

## 5.4.Versuche mit Mineralisatoren im $\Delta T = T_1 \longrightarrow T_2$

In den vorausgegangenen Versuchsreihen ist gezeigt worden, daß sich amorphes $TiO_2$ bei Anwendung von Drücken oberhalb 1000 bar aus wässriger Lösung ohne Lösungsgenossen zu Brookit umkristallisieren läßt. Ohne Mineralisator ist es aber nicht gelungen, Einkristalle von genügender Größe herzustellen. In den folgenden Abschnitten sollen Versuche beschrieben werden, mit denen das Kristallisationsverhalten des $TiO_2$ unter hydrothermalen Bedingungen bei Zugabe von verschiedenen Lösungsmitteln und Komplexbildern untersucht worden ist.

### 5.4.1. $TiO_2$ + NaOH + $H_2O$

In Anlehnung an die Arbeit von Keesmann[5] wurden in der Hydrothermalapparatur mit stehenden Autoklaven einige Versuche mit NaOH als Mineralisator durchgeführt. Im Gegensatz zu Keesmanns Autoklaven mit Druckregelung über den Füllgrad war es in der hier zur Verfügung stehenden Apparatur möglich, die Druckabhängigkeit der Brookitbildung zu untersuchen. Gearbeitet wurde bei vier verschiedenen Drücken, 500 bar, 950 bar, 1930 bar und 2900 bar und drei verschiedenen Tempe-

raturen, 200°C, 250°C und 340°C, wobei $\Delta T$ von 90° über 110°C nach 160°C wuchs. Eingesetzt wurden jeweils 200 mg amorphes $TiO_2$, zusammen mit einer wässrigen Lösung von NaOH (p.a. Merck), so daß sich Ansätze mit 20 Atom% Na ergaben. Der Vergleich mit dem Diagramm Keesmanns zeigt, daß der Zusammensetzung und der Temperatur nach alle durchgeführten Versuche mitten im Stabilitätsgebiet des Brookits lagen (siehe Abbildung Nr. 15).

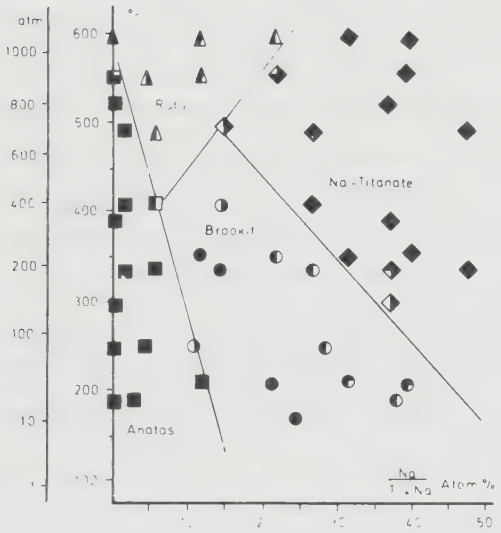



Abbildung Nr. 15: System $TiO_2$-$Na_2O$-$H_2O$ nach Keesmann[5]

Die Versuchsdauern betrugen 240 Stunden bis 430 Stunden, in einem Fall dauerte der Versuch 780 Stunden. Da Brookit mit d = 4,13 eine höhere Dichte als Anatas besitzt (d = 3,90), sollte Druckerhöhung den Brookit gegenüber Anatas stabilisieren, wie auch schon in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt worden ist. Danach wäre zu erwarten gewesen, daß alle durchgeführten Versuche ausschließlich Brookit ergeben hätten. Dies war jedoch nicht der Fall. Bei Versuchen unterhalb 950 bar, der oberen von Keesmann[5] angegebenen Grenze seiner Untersuchungen, wurde Brookit neben viel Anatas nur in einem einzigen Fall gewonnen, nämlich bei 250°C mit $\Delta T$ = 110°C, 500 bar und zehn Tagen Versuchsdauer. Erst bei Drücken ab 950 bar gelang die Darstellung größerer Mengen Brookits. Eine Versuchsreihe bei 200°C erbrachte bei 950 bar ca. 80 % Brookit neben Anatas, bei 1930 bar und 2900 bar dann ausschließlich Brookit. Eine ähnliche Folge ergab sich bei 250°C, wo Drücke von 500 bar und jetzt auch 950 bar zu Gemischen aus Anatas und Brookit mit etwa 70 % Anatas führten, während bei 1930 bar nur noch Brookit entstand. Die Stabilisierung des Brookits durch Druckerhöhung konnte also auch bei diesen Versuchen nachgewiesen werden.

Die erhaltenen Brookitpraeparate waren in vielen Fällen besser kristallisiert als nach den in den Abschnitten 5.3.1. und 5.3.2. beschriebenen Versuchen. Debye-Scherrer-Aufnahmen waren bis $2\theta$ = 130° ausmeßbar. Die weißen bis hellgrauen Pulver enthielten neben einigen sehr kleinen, glasklaren Teil-

chen viele bernsteinfarbene, unregelmäßige Brocken, die meist sehr weich waren. Auch Aufnahmen dieser Teilchen zeigten Brookit.

Kristalle von Brookit wuchsen nach einem Versuch, für den zwei bei 200°C und 1930 bar bzw. 2900 bar hergestellte Brookitproben zu einem neuen Ansatz vereinigt worden waren. Dieser Versuch wurde ebenfalls bei 200°C und 1930 bar durchgeführt. Er sei hier als Versuch A gekennzeichnet. Zu den vereinigten Brookitproben als Ausgangssubstanz wurde jetzt aber nur bidest. Wasser gegeben, um den Na-Anteil nicht zu erhöhen. Die nach diesem Versuch erhaltenen Kristalle waren unter dem Polarisationsmikroskop als kleine Plättchen zu erkennen, die nach jeweils 90° Drehung auslöschten. Für Einkristallaufnahmen waren sie jedoch zu klein. Es gelang trotz Hinzuziehen eines Kristallographen nicht, einzelne Kristalle für Einkristallaufnahmen zu praeparieren. Um die kleinen Kristalle weiter wachsen zu lassen, wurde ein erneuter Versuch, Versuch B, mit diesem Brookit, $H_2O$ bidest. und etwas frisch hydrolysiertem $TiO_2$ angesetzt. Nach Versuchsende war die Substanz weiß und von vielen kleinen, glasklaren Körpern durchsetzt. Die Kristallisation war wiederum verbessert worden, ein merkliches Kristallwachstum war jedoch nicht eingetreten. Debye-Scherrer-Aufnahmen waren jetzt im ganzen Rückstrahlbereich ausmeßbar. Tabelle Nr. 4 gibt die aus einer Debye-Scherrer-Aufnahme erhaltenen d-Werte und Intensitäten dieser Brookitprobe wider.

| d | I | d | I |
|---|---|---|---|
| 3,51 | vst | 1,46 | w |
| 3,45 | vst | 1,432 | m - w |
| 2,89 | st | 1,413 | vw |
| 2,47 | w | 1,36 | w |
| 2,40 | w | 1,332 | w |
| 2,356 | vw | 1,31 | vw |
| 2,23 | w | 1,235 | vw |
| 2,12 | w | 1,021 | vw |
| 1,96 | w | 1,00 | vw |
| 1,886 | m - st | 0,98 | vw |
| 1,84 | w | 0,917 | vw |
| 1,68 | m | 0,887 | w |
| 1,654 | m - st | 0,865 | m |
| 1,603 | w | 0,853 | w |
| 1,536 | vw | 0,843 | w |
| 1,491 | w | 0,833 | w |
| | | 0,826 | w |

Tabelle Nr. 4: d-Werte und Intensitäten von synthetischem Brookit

Da die Versuche A und B mit $H_2O$ ohne Mineralisator durchgeführt worden waren und trotzdem zu besser kristallinem Brookit geführt hatten als die beiden ursprünglichen Versuche, war es interessant, den Na-Gehalt in den Proben nach dem Versuch zu bestimmen. Ursprünglich waren die Versuche mit 20 Atom% Na angesetzt worden. Der flammenspektralphotometrisch bestimmte Gehalt an Na betrug nach Versuch A in

der gründlich gewaschenen Substanz nur noch 3,82 Atom%, nach Versuch B sogar nur noch 2,91 Atom%. Offensichtlich wird während des Versuchs Na aus dem Gitterverband herausgelöst.

### 5.4.2 $TiO_2$ + NaF + NaOH

Da das $TiF_6^{2-}$-Ion ein gut bekanntes Komplexion des vierwertigen Titandioxids ist, wurde versucht, die Brookitbildung aus amorphem $TiO_2$ über dieses Ion als Transportphase und Hydrolyse mit NaOH zu erreichen. Um kein zweites Fremdkation in Lösung zu haben, dessen Einfluß auf die Kristallisation des $TiO_2$ weniger bekannt wäre, wurde Fluorid in Form seines Na-Salzes (NaF, p.a. Merck) eingesetzt. Die Kristallisation in Gegenwart von $Na^+$-Ionen war bei einem Gehalt von 20 Atom% Na erfolgreich. Da Keesmann[5] gefunden hatte, daß Brookitkristalle in der Nähe der Phasengrenze zum Anatas am größten wachsen, wurde der Gehalt an $Na^+$-Ionen für die folgenden Versuche auf 16 Atom% herabgesetzt. Dieser Na-Gehalt führte bei Keesmann immer noch sicher zur Brookitbildung (vergleiche Abb. Nr. 15).

Jeweils 200 mg des amorphen Titandioxids wurden mit einer Mischung aus je einem Milliliter NaOH-Lösung und NaF-Lösung solcher Konzentrationen versetzt, daß der Gesamtgehalt an $Na^+$-Ionen im abgeschlossenen Ag-Rohr 16 Atom% betrug. Die Versuchstemperaturen waren ähnlich wie im vorigen Abschnitt, nämlich 170°C - 300°C bei $\Delta T$ von 75°C - 135°C.

Die Drücke waren nach den Ergebnissen des vorigen Kapitels hoch gewählt; sie betrugen 1930 bar und 2900 bar.

Es zeigte sich, daß sich bei Anwesenheit von Fluorid Brookit schon nach sehr viel kürzerer Zeit bildete. Waren bei alleiniger Gegenwart von NaOH als Mineralisator noch 10 Tage Versuchsdauer nötig, um gut durchkristallisierte Brookitproben zu erhalten, so ergaben die Versuche bei Anwesenheit von Fluorid als Komplexbildner schon nach 5 Tagen Reaktionszeit Produkte, die besser durchstrukturiert waren als die meisten zuvor. In den Silberröhrchen war nach dem Öffnen kein Transport der Art festzustellen, daß Substanz an der oberen Innenwandung haftete; der obere Teil des Bodenkörpers wies aber stets einen höheren Kristallisationsgrad auf als der untere. Er war zumeist hellgrau bis mittelgrau mit blauem Unterton, während der untere Teil seine ursprüngliche Farbe beibehalten hatte. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Proben dieser Versuchsreihe waren z.T. im gesamten Rückstrahlbereich ausmeßbar.

Die besten Brookitproben entstanden nach 35 Tagen Versuchsdauer bei 230°C und 1930 bar. Proben unter diesen Bedingungen lieferten äußerst scharfe Röntgenbeugungsdiagramme im gesamten Bereich von 180°. Von dem Versuch bei 300°C wurde eine ungedrehte Debye-Scherrer-Aufnahme von ungemörserter Substanz angefertigt. Diese Aufnahme zeigte keine Pulverlinien mehr, sondern sehr viele Punkte - ein Beweis für das Vorliegen von kleinen Kristallen. Aus einer

Guinier-Aufnahme dieser Probe mit CuK$\alpha$ -Strahlung und Ni-Filter in asymmetrischer Subtraktionsstellung mit Quarz als innerem Standart konnten die Gitterkonstanten berechnet werden. Sie betragen a = $5,45_2$Å, b = $9,17_8$Å und c = $5,14_8$Å. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen diese Werte mit denen aus der ASTM-Karte Nr. 16-617 überein. Dort betragen a = 5,4558Å, b = 9,1819Å und c = 5,1429Å, gemessen an natürlichem Brookit vom Magnet Cove, Arkansas. Diese Probe war mit 0,1 - 1 % und je 0,01 bis 0,1 % Fe, Al und V verunreinigt. Tabelle Nr. 5 zeigt die aus der Guinier-Aufnahme erhaltenen d-Werte und geschätzten Intensitäten im Vergleich zu den Werten der ASTM-Karte.

Unter dem Mikroskop war zu erkennen, daß die Probe vollständig durchreagiert hatte. Unverbrauchtes Pulver war nicht mehr vorhanden. Das Polarisationsmikroskop mit Meßokular und Ölimmersionsobjektiv zeigte etwa 0,01 mm lange, säulenförmige Kristalle, die nach jeweils 90° Drehung auslöschten, und solche, die einen ähnlichen Habitus wie den von Keesmann[5] abgebildeten aufwiesen. Wegen der geringen Größe können sie aber nicht näher beschrieben werden. Die Kristalle waren um den Faktor 10 zu klein für Einkristallaufnahmen.

Ein Versuch bei 230°C und 1930 bar über 5 Tage Dauer mit einem $TiO_2$-Hydrolysat aus $TiF_4$ und NaOH ergab ebenfalls

| eigene Probe | | | ASTM-Kartei Nr.16-617 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| d | I | hkl | d | I/Io | hkl |
| 3.501 | vst | 120 | 3.51 | 100 | 12o |
| 3.454 | st | 111 | 3.47 | 80 | 111 |
| 2.891 | st | 121 | 2.90 | 90 | 121 |
| | | | 2.74 | 4 | 200 |
| 2.471 | m | 012 | 2.476 | 25 | 012 |
| 2.407 | m | 201 | 2.409 | 18 | 201 |
| 2.376 | vw | 131 | 2.370 | 6 | 131 |
| | | | 2.344 | 4 | 220 |
| | | | 2.332 | 4 | 211 |
| 2.315 | w | 211<br>040 | 2.296 | 6 | 040 |
| | | | 2.254 | 8 | 112 |
| 2.234 | m - w | 002 | 2.244 | 18 | 022 |
| 2.127 | m - w | 221 | 2.133 | 16 | 221 |
| 1.965 | m - w | 032 | 1.969 | 16 | 032 |
| 1.891 | m | 231 | 1.893 | 30 | 231 |
| 1.849 | m - w | 132 | 1.851 | 18 | 132 |
| | | | 1.833 | 4 | 212 |
| | | | 1.757 | 4 | 240 |
| 1.688 | m | 320 | 1.691 | 20 | 320 |
| 1.659 | m | 241 | 1.662 | 30 | 241 |
| | | | 1.649 | 6 | 151 |
| 1.607 | w | 113 | 1.610 | 14 | 113 |
| | | | 1.597 | 2 | 232 |
| | | | 1.541 | 8 | 123 |
| 1.492 | vw | 052 | 1.494 | 10 | 052 |
| | | | 1.473 | 4 | 160 |
| 1.464 | vw | 312 | 1.466 | 10 | 312 |
| 1.458 | w | 251 | 1.461 | 12 | 251 |
| 1.450 | w | 203 | 1.452 | 12 | 203 |
| 1.440 | vw | 152 | 1.442 | 6 | 152 |
| 1.431 | w | 213 | 1.434 | 10 | 213 |
| 1.416 | w | 161 | 1.417 | 10 | 161 |
| 1.363 | w | 400 | 1.364 | 6 | 400 |
| 1.334 | w | 332 | 1.336 | 8 | 332 |
| 1.287 | vw | 004 | 1.285 | 2 | 203 |

Tabelle Nr. 5: Vergleich der d-Werte und Intensitäten einer synthetischen Brookitprobe mit denen natürlichen Brookits

Brookit, aber im Gemisch mit wenig Rutil. Der Brookit schien schlechter kristallin zu sein als solcher, der mit dem bisher benutzten Hydrolysat hergestellt worden war. Die Untersuchungen über das Kristallisationsverhalten von amorphem $TiO_2$ aus $TiF_4$ sind erst begonnen worden und sollen fortgesetzt werden.

Da die Anwesenheit von $Na^+$-Ionen nach den bisher durchgeführten Versuchen zur Brookitbildung zwar förderlich aber nicht notwendig war, da weiterhin die Zugabe von Fluorid die Bildung von Brookit beschleunigte und zu besser kristallisierten Produkten führte, schien es interessant, ähnliche Versuche mit Kalimfluorid durchzuführen. Keesmann[5] war es mit den ihm zur Verfügung stehenden apparativen Mitteln nicht gelungen, Brookit aus kaliumalkalischem Medium zu synthetisieren. Bei den in dieser Arbeit gegebenen Möglichkeiten der Druckerzeugung und der Einstellung beliebiger Temperaturgradienten schien es lohnend, entsprechende Versuche durchzuführen.

Ungeklärt ist zur Zeit noch, ob und in welcher Weise $OH^-$-Gruppen stabilisierend oder fördernd wirken. Aus diesem Grunde wurde mit Kaliumfluorid in neutralem, in natriumalkalischem und in kaliumalkalischem Medium gearbeitet.

5.4.3 $TiO_2$ + KF + $H_2O$

200 mg amorphen Titandioxids aus Titantetraisopropylat wurden im Feinsilberröhrchen mit einer 1 Gew.%-igen Lösung von Kaliumfluorid (p.a. Merck) versetzt. Die zugeschweißten Silberrohre wurden im Autoklaven bei 5 Tagen Versuchsdauer Temperaturen von 170°C bis 300°C und Drücken von 1650 bar und 2500 bar ausgesetzt. $\Delta T$ betrug 75°C bei $T_1$ = 170°C und 135°C bei $T_1$ = 300°C. In der schwenkbaren Apparatur wurde ein Versuch gefahren mit $T_1$ = 150°C und $T_2$ = 245°C, ebenfalls 1650 bar und 5 Tagen Dauer

Die Proben waren nach Versuchsende hellgrau bis blaugrau verfärbt. Deutlicher Transport war nicht festzustellen. Alle Substanzen bestanden aus Gemischen von Brookit und Anatas, wobei der Anatasanteil meist überwog. Bei einem Versuch mit $T_1$ = 230°C und $T_2$ = 360°C, 1650 bar, war Brookit zu mindestens 80 % entstanden. Ein anderer Versuch, $T_1$ = 300°C, $T_2$ = 435°C, 1650 bar, ergab ebenfalls das Brookitspektrum mit scharfen Reflexen, daneben lag aber noch viel unumgesetzte Substanz vor. Eine Temperatur oder Druckabhängigkeit der Mengenverhältnisse von Brookit und Anatas konnte nicht gefunden werden. Allgemein war der Kristallisationsgrad sowohl des Brookits als auch des Anatas nicht so gut wie nach den bisherigen Versuchen. Auch der Versuch in der schwenkbaren Apparatur brachte keine Verbesserung der Ergebnisse.

### 5.4.4 $TiO_2$ + KF + NaOH

Versuche mit jeweils 200 mg amorphem $TiO_2$ und wässrigen Lösungen aus je 1 Gew.% KF und NaOH wurden in der schwenkbaren Apparatur im Ni-Rohr ausgeführt, um eventuellen Stofftransport besser beobachten zu können. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß sie einen direkten Vergleich mit der in Kapitel 5.4.2 geschilderten Versuchsreihe gestatteten, nämlich $T_1$ = 255°C und $T_2$ = 325°C und $T_1$ = 290°C, $T_2$ = 340°C bei jeweils 1650 bar. Der Temperaturgradient bei 290°C Probentemperatur war etwas kleiner gehalten als der, der sich bei den Versuchen in senkrechter Anordnung einstellt, um nicht in der heißen Zone zu weit in das Stabilitätsgebiet des Rutils zu kommen. Die Versuchszeiten betrugen 10 bzw. 30 Tage. Bei $T_1 \longrightarrow T_2$ = 255°C $\longrightarrow$ 325°C hatten sich in der kälteren Zone neben weißer, mikrokristalliner Substanz viele größere Körper gebildet, wie sie in früheren Abschnitten schon beschrieben wurden. Sowohl das weiße Pulver als auch schwach gelblich gefärbte Brocken ließen sich röntgenographisch eindeutig als Brookit identifizieren. Das Pulver enthielt geringe Mengen Anatas ($\sim$10 %) als Begleitphase, die Debye-Scherrer-Aufnahmen der ausgelesenen Bröckchen waren nicht so weit auszumessen, daß eine Mengenabschätzung möglich gewesen wäre. In der heißeren Zone war das Ni-Rohr angegriffen worden. Hellgrüne Substanz, unter dem Mikroskop plättchenförmig, war $NiTiO_3$. Da diese Substanz im oberen Drittel und in der Mitte des Ni-Rohres zu finden war, mußte ein Stofftransport stattgefunden haben. $NiTiO_3$ ist nicht weiter untersucht worden.

Bei höherer Temperatur $T_1 \longrightarrow T_2$ = 290°C $\longrightarrow$ 340°C, und 30 Tagen Versuchsdauer war ebenfalls in der kälteren Zone weißer bis schwach grauer Brookit entstanden, dessen Kristallisationsgrad besser als der des bei niedrigerer Temperatur dargestellten Produktes war. Bildung von Anatas war nicht festzustellen.

Die Proben dieser Versuche waren nicht so gut durchkristallisiert wie die mit NaF und NaOH angesetzten, die Brookitreflexe in Debye-Scherrer-Aufnahmen waren in einer Aufnahme jedoch schärfer als die von Brookit, der mit KF und ohne NaOH entstanden war.

### 5.4.5 $TiO_2$ + KF + KOH

Mit einer wässrigen Lösung aus je 1 Gew.% KF und KOH (p.a. Merck) und 200 mg amorphem $TiO_2$ aus Titantetraisopropylat wurde bisher nur ein Versuch durchgeführt, und zwar bei $\Delta T$ = 300°C $\longrightarrow$ 435°C, 1930 bar und 5 Tagen Versuchsdauer im Ag-Rohr. Obwohl keine $Na^+$-Ionen vorhanden waren, hatte sich schon nach 5 Tagen Brookit gebildet, allerdings im Gemisch mit ca. 30 % Anatas. Der obere Teil des Bodenkörpers war wiederum wesentlich besser kristallin als der untere Teil, dessen Debyeogramm nur bis $2\theta$ = 54,0° auszumessen war.

## 5.5 Diskussion der Ergebnisse

Glemser und Schwarzmann[1] berichteten als erste Autoren von einer röntgenographisch belegten Brookitsynthese im Gemisch mit Anatas. Diese Synthese war ohne Anwesenheit von Mineralisatoren durchgeführt worden. Nachdem einige spätere Arbeiten verschiedener Autoren darauf hindeuteten, daß Brookit eine Na-stabilisierte Form des Titandioxids sei [3,4,5] und seine Paragenese diese Ergebnisse offenbar bestätigte[2], zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, daß es möglich ist, Brookit aus reaktionsfähigem, amorphem $TiO_2$ ohne Gegenwart von Mineralisatoren synthetisch darzustellen. Dabei ist Brookit bisher nur in mikrokristalliner Form entstanden.

Nach Druck-Temperatur-Untersuchungen am $TiO_2$ in wäßrigem Medium im Bereich von 100°C bis 550°C und 100 bar bis 4150 bar beträgt die obere Bildungsgrenze für Brookit 300°C. Bei 300°C und 1650 bar liegt ein Tripelpunkt der $TiO_2$-Modifikationen vor. Brookit wird gegenüber Anatas durch Druck stabilisiert und bildet sich oberhalb 1650 bar. Nach den vorliegenden Ergebnissen konnte unter Einbeziehung der von Schwarzmann[1] erhaltenen Daten ein Phasendiagramm der Modifikationen des $TiO_2$ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur im wäßrigen Medium aufgestellt werden.

Natriumhydroxid wirkt verbessernd auf die Kristallisation, wobei nicht geklärt ist, ob hierfür das $Na^+$-Ion oder die $OH^-$-Gruppe verantwortlich ist. Aus amorphem $TiO_2$ und einem

Gemisch aus NaF- und NaOH-Lösung mit insgesamt 16 Atom% Na konnten hydrothermal säulenförmige Brookitkristalle von durchschnittlich 0,01 mm Größe synthetisiert werden.

Auch mit Kaliumhydroxid als Mineralisator ist es möglich, Brookit hydrothermal darzustellen. Die Gegenwart von Kaliumionen führt jedoch immer auch zu Anatas als Begleitphase. Eine mögliche Erklärung für diese Erscheinung könnte der mit 1,33 Å um 0,38 Å größere Ionenradius des $K^+$-Ions gegenüber dem des $Na^+$-Ions sein. Anatas hat im Vergleich zu Brookit wesentlich größere Lücken - Anatas kann z.B. $SO_4^{2-}$-Gruppen in sein Gitter einbauen - und sollte daher $K^+$-Ionen leichter auf Zwischengitterplätzen aufnehmen können.

Eine Zugabe von Fluorid beschleunigt die Kristallisation des $TiO_2$. Fluorid erhöht die Löslichkeit des $TiO_2$ und wirkt wahrscheinlich über das Komplexion $TiF_6^{2-}$ als besseres Transportmittel.

## 6. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

### 6.1 Infrarotspektren von Brookit

Zwei Modifikationen des Titandioxids, Rutil und Anatas, sind spektroskopisch ausführlich untersucht worden, wobei wegen der Bedeutung des $TiO_2$ als Pigment das Hauptinteresse an der Aufklärung der Oberflächenstruktur beider Modifikationen bestand. Rutil ist die weitaus häufiger bearbeitete Phase. Da natürliche Brookitvorkommen äußerst selten und durch Fe und Si meist stark verunreinigt sind und da ausreichende Mengen synthetischen Brookits von befriedigender Kristallinität bisher nicht hergestellt werden konnten, fehlen nach Wissen des Autors entsprechende Untersuchungen am Brookit. Yoganarasimhan[106] hat IR-Spektren von $TiO_2$ angegeben, die aber nur bis $400cm^{-1}$ reichen und die Ti-O Schwingungen nicht aufgelöst wiedergeben. Anhand dieser Spektren sind keine Unterschiede zwischen Rutil, Anatas und Brookit festzustellen.

Nachdem in der vorliegenden Arbeit Brookit dargestellt werden konnte, sollen jetzt die Absorptionen solcher Syntheseprodukte im Infrarot angegeben und besprochen werden. Abbildung Nr. 16 zeigt das mit einem Perkin-Elmer 325 Gitterspektralphotometer im Bereich von 4000 - 200 $cm^{-1}$ in CsJ aufgenommene Infrarotspektrum einer Brookitprobe A, deren Darstellung in Kapitel 5.4.1 angegeben wurde. In diesem Spektrum treten zehn Schwingungsbanden auf mit Absorptionsmaxima bei 3450, 1615, 1405, 1355, 645, 560, 483, 410, 350 und $287cm^{-1}$.

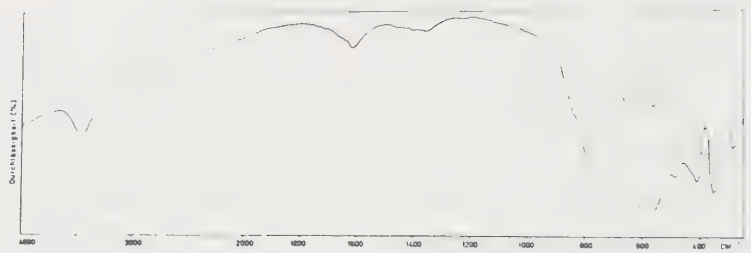


Abb. Nr. 16: Infrarotspektrum von synthetischem Brookit in CsJ

Die Oberflächen von Rutil und Anatas sind nach übereinstimmenden Untersuchungsergebnissen einer Reihe von Autoren[106-119] bei Anwesenheit von Feuchtigkeit mit OH-Gruppen besetzt, deren Anzahl pro $cm^2$ Oberfläche von der Herstellungsart der Proben abhängt. Manche der OH-Gruppen können isoliert vorliegen und führen zu scharfen Absorptionen bei 3600 - 3700$cm^{-1}$, während andere einander näher gelegen sind und sich gegenseitig beeinflussen. Die Absorptionsfrequenz der $\nu$-OH-Valenzschwingung solcher OH-Gruppen ist niedriger und liegt bei etwa 3400$cm^{-1}$. Diese OH-Gruppen können nun weiteres Wasser über Wasserstoffbrückenbindung festhalten, was zu einer Verstärkung und Verbreiterung der Bande bei 3400$cm^{-1}$ und zu einer HOH-Deformationsschwingung, $\delta$ -HOH, mit einem Maximum bei etwa 1600$cm^{-1}$ führt. Das auf diese Art gebundene Wasser kann leicht wieder abge-

geben werden, während die direkt an der Oberfläche sitzenden OH-Gruppen erheblich stärker zurückgehalten werden, wie in Kapitel 6.2 gezeigt werden wird.

Da die Oberflächenbeschaffenheiten von Rutil, Anatas und Brookit aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit vergleichbar sind, kann man das Absorptionsmaximum des Brookit bei 3450cm$^{-1}$ der $\nu$-OH- und $\nu$-HOH-Schwingung und das Maximum bei 1615cm$^{-1}$ der $\delta$-HOH-Schwingung von adsorbiertem Wasser zuordnen. Die Bandenlage der $\nu$-OH bzw. $\nu$-HOH-Schwingung ist die gleiche wie sie für flüssiges Wasser gefunden wurde[120], zeigt also die Gegenwart von sich gegenseitig beeinflussen den OH-Gruppen an, während höher liegende Absorptionsbanden von isolierten OH-Gruppen fehlen; außerdem war die Intensität der Bande mit Maximum bei 1615cm$^{-1}$ etwa gleich der bei 3450cm$^{-1}$. Das deutet darauf hin, daß die gesamte Oberfläche dicht mit $H_2O$ belegt ist, so daß keine isolierten OH-Gruppen vorhanden sind. Van Thiel et al.[121] konnten durch genaue Studien der Wasserstoffbrückenbindung in einer $N_2$-Matrix zeigen, daß die Deformationschwingung von monomerem Wasser bei 1600cm$^{-1}$, die von dimerem Wasser bei 1620cm$^{-1}$ und die von polymeren Aggregaten bei 1633cm$^{-1}$ liegt. Die Bandenlage der $\delta$-HOH-Schwingung bei 1615cm$^{-1}$ spricht also dafür, daß die Mehrzahl der an der Oberfläche adsorbierten Wassermoleküle als dimere Aggregate an die OH-Gruppen gebunden sind.

Das Infrarotspektrum einer Brookitprobe B, die unter anderen Bedingungen hergestellt worden war, - $TiO_2$ + $H_2O$ bei 4150 bar und 170°C - und nicht ganz so gut durchkristallisiert schien wie Probe A, zeigte in KBr Absorptionsmaxima bei 3400 und 1630$cm^{-1}$. Die $\nu$-OH bzw. $\nu$-HOH-Bande war asymmetrischer als bei Probe A mit einer langen Flanke bis zu 2500$cm^{-1}$. Die $\delta$-HOH-Schwingung lag um 15$cm^{-1}$ höher als bei Probe A und damit im Bereich von polymeren Wasseraggregaten. Das Absorptionsmaximum der Valenzschwingungsbande war um 50$cm^{-1}$ zu tieferen Werten verschoben. Offensichtlich lag bei dieser Probe Wasserstoffbrückenbindung vor. Bemerkenswert war, daß das Intensitätsverhältnis von $\nu$-HOH bzw. $\nu$-OH zu $\delta$-HOH sich gegenüber A verändert hatte, und zwar war die $\delta$-HOH-Schwingungsbande schwächer als die Bande bei 3400$cm^{-1}$. Das kann bedeuten, daß in diesem Fall die Wasserschicht über der Oberfläche nicht mehr so dicht ist und einige OH-Gruppen der Oberfläche unbeeinflußt läßt. Sowohl Probe A als auch Probe B waren unter gleichen Bedingungen, d.h. über Blaugel im Exsikkator, getrocknet worden. Probe B hatte wahrscheinlich eine größere Oberfläche als Probe A.

In KBr bestand nicht die Aussicht, isolierte OH-Gruppen zu finden. Deshalb wurde von diesem Brookit ein Mikropreßling aus gut zermörserter Substanz ohne Einbettungsmittel angefertigt. Der Preßling hatte einen Durchmesser von 1,5 mm und eine Durchlässigkeit von 30 % bei 1000$cm^{-1}$. Das Spektrum wurde mit einem 6fach-beam-condensor in einem Perkin-Elmer 180 Gitterspektralphotometer aufgenommen. Abbildung Nr. 17 zeigt dieses Spektrum im Vergleich zu dem in KBr aufgenommenen.

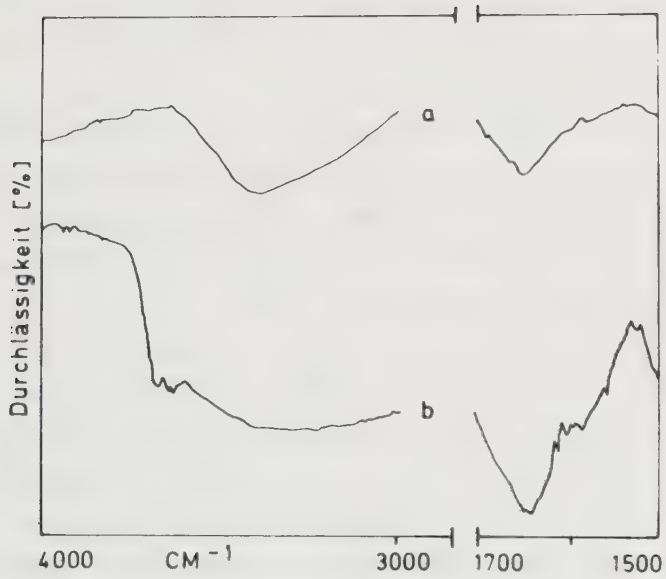



Abb. Nr. 17: Vergleich der Absorptionen von OH bzw. $H_2O$ am Brookit in KBr und ohne Einbettungsmittel; a: mit Einbettungsmittel
b: ohne Einbettungsmittel

Durch anschließende dreifache Ordinatendehnung ließen sich die Absorptionsmaxima genauer bestimmen: $\nu$-OH und $\nu$-HOH lagen zwischen 3300 und 3200cm$^{-1}$, $\delta$-HOH bei 1620cm$^{-1}$. Dieses Spektrum zeigte zwei zusätzliche Absorptionsmaxima bei 3680 und 3640cm$^{-1}$. Diese beiden Banden stammen von Valenzschwingungen isolierter OH-Gruppen an der Brookitoberfläche.

Weitere spektroskopische Untersuchungen dieser Art an mehreren Brookitproben müssen zeigen, ob die in Probe B gefundenen Verhältnisse zu verallgemeinern sind. Solche Untersuchungen sind zur Zeit in Vorbereitung. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint die Brookitoberfläche eine sehr ähnliche Struktur zu haben wie die des Rutils und des Anatas. Anatas zeigt wie Brookit zwei scharfe Absorptionsmaxima in dem Bereich der freien OH-Gruppen von $\nu$-OH-Schwingungen, Rutil dagegen nur eines[115]. Eine Erklärung dieses Unterschiedes konnte bisher noch nicht gegeben werden. Yates[115] weist auf eine Parallele bei der Adsorption von Kohlenmonoxid hin, bei der für Anatas ebenfalls zwei Schwingungsbanden gefunden wurden und für Rutil nur eine. Dieses Problem wird in Kapitel 6.2 weiter untersucht. Es wird dort gezeigt werden, daß auch bei Rutil zwei scharfe $\nu$-OH-Valenzschwingungen von isolierten OH-Gruppen auftreten, allerdings erst bei Temperaturen, die von Yates[115] nicht erreicht wurden.

Im Brookitspektrum der Probe A treten zwei schwache Banden auf mit Maxima bei 1405 und 1355cm$^{-1}$. Nach einer Arbeit von Miller und Wilkins[122] sind diese beiden Banden einer geringen Menge adsorbierten Kohlendioxids zuzuschreiben, welches während der Lagerung der Proben an die Oberfläche gelangt sein könnte und durch die Bindung an die OH-Gruppen der Oberfläche sowie durch Wechselwirkung mit dem ebenfalls an der Oberfläche adsorbierten Wasser den Charakter von Bicarbonatgruppen hat. In anderen Brookitspektren, z.B. auch in dem von Probe B, zeigt sich nur noch eine Schwingungsbande bei 1440cm$^{-1}$, die charakteristisch wäre für $\nu_3$(E')

von Carbonatgruppen, welche auf ähnliche Weise entstanden sein müßten. Der analytisch festgestellte Gehalt an $CO_2$ betrug bei den untersuchten Brookitproben im Durchschnitt 1 %.

Im Bereich der Ti-O-Valenz und -Deformationsschwingungen weist Brookit ein bandenreicheres Spektrum auf als Rutil und Anatas. Zwei sehr starke Absorptionsmaxima liegen bei 645 und 560cm$^{-1}$. Zwei etwas schächere Maxima treten bei 483 und 410cm$^{-1}$ auf. Diese vier Absorptionsbanden sind nach bisherigen Erfahrungen den Ti-O -Valenzschwingungen zuschreiben, während die beiden Absorptionsmaxima bei 350 und 287cm$^{-1}$ von Ti-O -Deformationsschwingungen und Ti-O-Ti -Brükkenschwingungen herrühren dürften. Die Bande bei 645cm$^{-1}$ war nicht in allen Fällen so gut zu erkennen wie in diesem IR-Spektrum. In den meisten anderen Spektren trat sie als Schulter auf.

Zum Vergleich des Brookitspektrums mit denen von Rutil und Anatas wurde je ein Spektrum von Rutil und Anatas mit dem Perkin-Elmer 325 Gitterspektralphotometer, ebenfalls in CsJ, angefertigt. Die Proben waren vom Titandioxidwerk der Bayer AG, Antwerpen, zur Verfügung gestellt worden. Vorher angefertigte Röntgenbeugungsdiagramme bewiesen eindeutig die Rutil- bzw. Anatasstruktur der Proben. Abbildung Nr. 18 zeigt die beiden Spektren. Die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima der Ti-O -Schwingungsbanden von Brookit, Rutil und Anatas sind in Tabelle Nr. 6 zusammengefaßt.

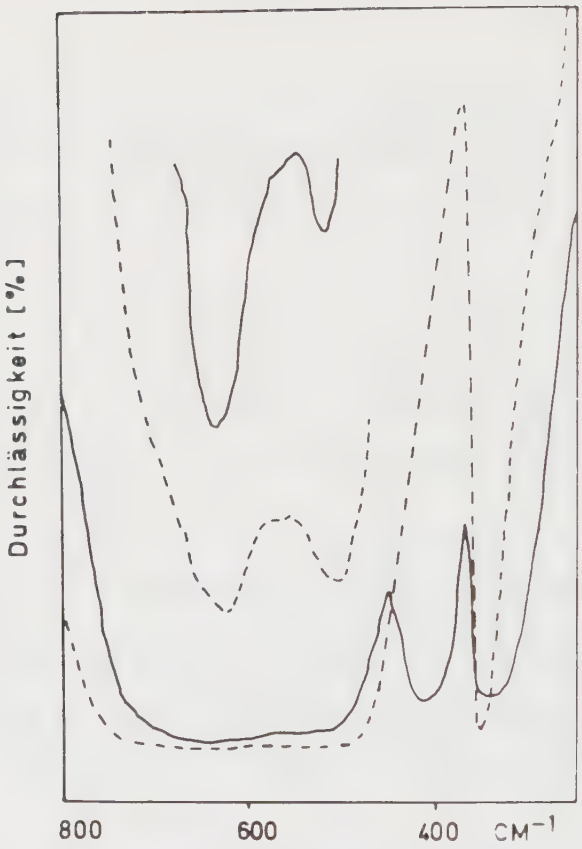



Abb. Nr. 18: IR-Spektren von Rutil und Anatas in CsJ
—— = Rutil; ----- = Anatas

| Brookit | Rutil | Anatas |
|---|---|---|
| 645cm$^{-1}$, sst | 632cm$^{-1}$, sst | 622cm$^{-1}$, sst |
| 560cm$^{-1}$, sst | 517cm$^{-1}$, st | 505cm$^{-1}$, sst |
| 483cm$^{-1}$, st | | |
| 410cm$^{-1}$, st | 412cm$^{-1}$, st | |
| 350cm$^{-1}$, sst | 340cm$^{-1}$, st | 352cm$^{-1}$, st |
| 287cm$^{-1}$, m | | |

sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark

Tabelle Nr. 6: Absorptionsfrequenzen von Brookit, Rutil und Anatas

Sehr ähnliche Infrarotspektren von Rutil und Anatas werden angegeben von McDevitt und Baun[123], die ebenfalls kommerzielle Produkte untersuchten und sich durch Röntgenbeugung von der Reinheit der Modifikationen überzeugten. In der Literatur finden sich aber auch Arbeiten, in denen z.T. erheblich abweichende Werte angegeben werden[124-130]. Nicht immer wurde bei diesen Arbeiten auf eine röntgenographische Überprüfung der Ausgangssubstanzen hingewiesen. Besonders die theoretischen Arbeiten von Matossi[129] und Iishi et al.[130] zeigen, wie wenig es bisher gelungen ist, gefundene Absorptionsmaxima unzweifelhaft bestimmten Schwingungen zuzuordnen und exakte Kraftkonstanten zu berechnen. Dies sei an einem Beispiel verdeutlicht. Eine intensive Schwingungsbande bei $632cm^{-1}$ wie in der vorliegenden Arbeit, und $608cm^{-1}$ bei McDevitt und Baun[123] wird von Matossi[129] der $B_{2g}$-Schwingung zugeordnet. Eine solche Schwingung ist nach Iishi[130] ramanaktiv. Das tatsächliche Auftreten dieser Schwingung mit dieser hohen Intensität im IR zeigt, daß die Zuordnung zweifelhaft ist. Hier können nur Polarisationsmessungen an Einkristallen eine Entscheidung herbeiführen. Andererseits werden in diesem Gebiet keine anderen Schwingungen gefunden, so daß eine Verwechslung mit anderen Frequenzen ausgeschlossen werden kann. Möglicherweise ist aber auch eine wesentliche Verbesserung der Spektralphotometer gegenüber den vor acht bis zwölf Jahren benutzten Geräten für die Unterschiede verantwortlich. Außerdem ist zu bemerken, daß sich bei Messungen in Reflexion, wie sie von Spitzer et al.[124] durchgeführt und als Grund-

lage für Matossis[129] Berechnungen benutzt wurden, die Absorptionsfrequenzen zu tieferen Werten verschieben.

## 6.2 Über die Bindung des Wassers an Rutil

Wie im Kapitel 6.1 geschildert, treten im Infrarotspektrum von Brookit und Anatas zwei Absorptionsmaxima auf, die von Valenzschwingungen isolierter OH-Gruppen an den Oberflächen herrühren. Während Gonzales und Munuera[111] sowie Primet et al.[113] auch für Rutil mehrere Schwingungsbanden oberhalb 3500cm$^{-1}$ finden, tritt im Spektrum bei Yates[115] auch bei Temperaturen bis zu 350°C nur eine Bande bei 3680cm$^{-1}$ auf. Yates führt den nur von ihm gefundenen Unterschied zwischen Anatas und Rutil, den er auch bei der Adsorption von CO und $CO_2$ bemerkt, auf unterschiedliche Oberflächenstrukturen zurück. Um etwas zur Klärung dieser Widersprüche zwischen Yates und anderen Autoren beizutragen und um eigene vergleichbare Ergebnisse für geplante analoge Untersuchungen an Brookit zu erhalten, wurden zwei verschiedene Rutilpraeparate einem thermischen Abbau im Vakuum unterworfen und IR-spektroskopisch geprüft. Die Rutilproben stammten von der Firma Bayer, hatten eine Oberfläche von 5-8 m²/g (Werksangabe) und waren röntgenographisch überprüft worden.

Jeweils 200 mg der Probensubstanz wurden in einem Porzellanschiffchen gut verteilt, das Schiffchen in ein Pyrexrohr eingeführt und beides so in einen regelbaren Röhrenofen gebracht, daß sich das Schiffchen in der temperaturkonstanten Zone befand. Das Pyrexrohr war über einen Normschliff mit einer Hochvakuumapparatur verbunden. Zur Temperaturmessung diente ein NiCr-Ni -Thermoelement, dessen Lötstelle sich direkt unter der Probe befand. Wenn im Einzelfall nicht anders geschildert, wurden die Proben jeweils zwei Stunden bei 0,1 bar der Versuchstemperatur ausgesetzt, wobei die Anheizzeit bei hohen Temperaturen entsprechend größer war als bei niedrigen Temperaturen. Auch während des Abkühlens wurde das Vakuum aufrecht erhalten.

Wie sich bei Versuchen mit Brookit gezeigt hatte, war es zur Untersuchung von $\nu$-OH -Schwingungen nicht sinnvoll, von den Proben Preßlinge mit Einbettungsmitteln anzufertigen. Preßlinge von reiner Probensubstanz gelangen nur mit einwandfreier Oberfläche der Preßstempel. Der Durchmesser der Preßlinge betrug 20mm, wofür etwa 130 mg = 4,2 mg/cm² Substanz die geeignete Pulvermenge waren. Ein Vergleich der Preßlingspraeparation in einer Trockenbox mit einer schnellen Praeparation an Luft erbrachte keinen meßbaren Unterschied, so daß die Preßlinge nach dem Abkühlen und Belüften der Apparatur mit vorgetrocknetem Stickstoff sehr schnell an Luft praepariert und sofort durchgemessen wurden. Zur Aufnahme der Spektren diente ein Perkin-Elmer 325 -Gitterspektralphotometer.

6.2.1 Thermischer Abbau mit Probe I

Abbildung Nr. 19 a-h zeigt die $\nu$-OH bzw. $\nu$-HOH-Schwingungen einer Rutilprobe, die nach dem beschriebenen Verfahren bis auf 900°C aufgeheizt worden war. Die Absorption der Probe im Bereich der $\delta$-HOH-Schwingung ist erst ab Abbildung Nr. 19 d mit angegeben worden, da bis 300°C noch organische Reste zwischen 1720 und 1300cm$^{-1}$ relativ stark absorbierten und so die $\delta$-HOH-Schwingung überlagerten. Erst ab 400°C wurde das Absorptionsmaximum der $\delta$-HOH-Schwingung bei 1630cm$^{-1}$ deutlich sichtbar. Im Gegensatz zu den Erfahrungen anderer Autoren[111, 113, 115] blieb diese Bande auch nach Erhitzen der Probe auf 900°C schwach bestehen und änderte auch seine Intensität nicht mehr, so daß angenommen wird, daß eine geringe Menge Restwasser fest im Gitterverband gehalten wird. Ganichenkov et al.[107] finden ebenso an einem $TiO_2$-Praeparat mit 11 m²/g Oberfläche noch 2,6 µ Mol/m² Wasser nach Aufheizen der Probe auf 830°C.

Die bei Zimmertemperatur unter Normaldruck gelagerte Probe zeigte nur ein Absorptionsmaximum bei 3420cm$^{-1}$ der $\nu$-OH -Schwingung (Kurve a). Unter diesen Bedingungen ist an der Oberfläche des Rutils eine dichte, monomere Schicht chemisorbierten Wassers vorhanden. Die absolute Menge des adsorbierten Wassers hängt dabei wesentlich von der Größe der Oberfläche bzw. der Größe der Rutilpartikel ab. Wie schon in Kapitel 6.1 beschrieben, wird dieses Wasser über Wasserstoffbrückenbindung an den fest an der Oberfläche ge-

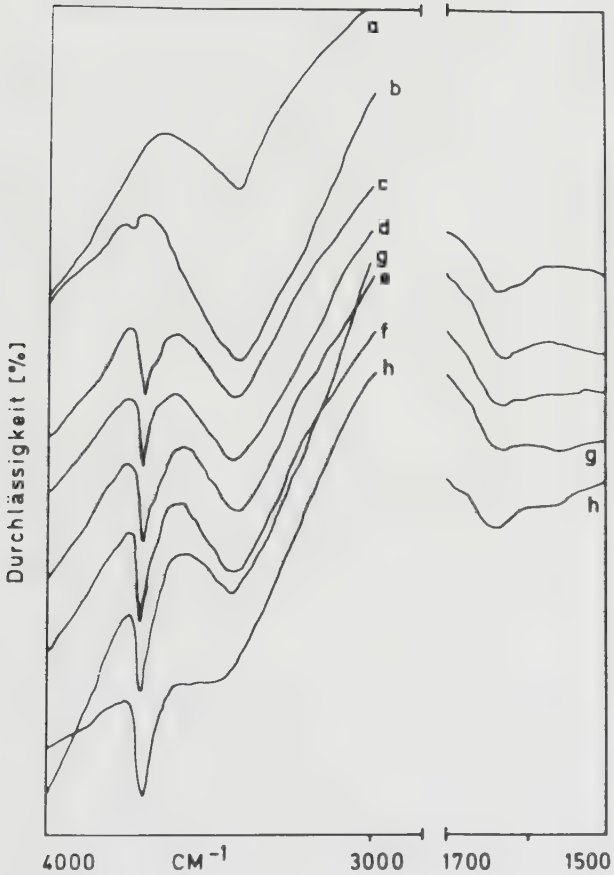



Abb. 19 a-h: Thermischer Abbau von Rutil, Probe I, bei 0,1 bar
a = 25°C, 760 bar; b = 25°C, c = 100°C, d = 400°C, e = 500°C, f = 700°C, g = 900°C, h = 900°C, 24 h

bundenen OH-Gruppen gehalten. Diese Bindung ist jedoch so schwach, daß schon verminderter Druck bei Raumtemperatur einen Teil des absorbierten Wassers entziehen kann. Wenn einige Wassermoleküle abgegeben werden, werden die OH-Gruppen, an die die $H_2O$-Moleküle vorher gebunden waren, freier, d.h. die Wechselwirkung mit benachbarten Gruppen nimmt ab. Damit müssen diese OH-Gruppen sich etwas von den übrigen Gruppen, die noch $H_2O$ adsorbieren, unterscheiden. In Kurve b ist eine ganz schwache Absorption bei $3745cm^{-1}$ zu sehen, die von solchen unbeeinflußten OH-Gruppen herrührt[131]. Die entsprechende Probe ist bei 25°C vier Stunden bei 0,1 bar gehalten worden.

Beim Erhitzen dieser Rutilproben im Vakuum werden zunächst weitere adsorbierte Wassermoleküle abgegeben und mehr OH-Gruppen werden frei beweglich, zeigen also Valenzschwingungen, die nicht mehr von Wasserstoffbrückenbindung beeinflußt werden. Schon bei 100°C ist ein sehr großer Teil der $H_2O$-Moleküle abgegeben worden. Bei $3705cm^{-1}$ erscheint jetzt ein Absorptionsmaximum mit einer deutlichen Schulter bei $3675cm^{-1}$, das die Existenz einer größeren Zahl von "freien" OH-Gruppen anzeigt. Da aus den erwähnten Gründen die $\delta$-HOH-Schwingung nicht zu sehen ist, kann nicht entschieden werden, ob die Bande bei $3420cm^{-1}$, die gegenüber Kurve b deutlich schächer geworden ist, noch adsorbiertes Wasser anzeigt oder hauptsächlich von OH-Gruppen herrührt, die direkt nebeneinander liegen und

nicht als "frei" bezeichnet werden können. Es darf aber als wahrscheinlich angenommen werden, daß bei dieser relativ niedrigen Temperatur noch $H_2O$-Moleküle vorhanden sind.

Die Absorption bei 3705cm$^{-1}$ mit der Schulter bei 3675cm$^{-1}$ zeigt, daß schon bei 100°C im Vakuum zwei an die Oberfläche verschieden stark gebundene OH-Gruppen vorhanden sind. Stellt man sich die (110)-Fläche des Rutils als die Fläche mit der höchsten Dichte, also der wahrscheinlichsten Spaltfläche vor, so können an dieser Oberfläche OH-Gruppen anstelle von Sauerstoff in zwei verschiedenen Abständen an Ti-Atome gebunden sein. Das bedeutet eine unterschiedlich starke Bindung an die Ti-Atome und schlägt sich in der $\nu$-OH-Bandenlage nieder. Das Maximum bei 3705cm$^{-1}$ würde dann der 'saureren' OH-Gruppe, also der mit dem kürzeren Ti-O-Abstand zukommen, während die Schulter bei 3675cm$^{-1}$ der OH-Gruppe mit dem etwas längeren Ti-O-Abstand entspräche.

Bis zu 400°C verändert sich das Spektrum nicht mehr wesentlich. Bei dieser Temperatur ist aber erstmals die $\delta$-HOH -Schwingung deutlich zu sehen bei 1635cm$^{-1}$. Das Maximum bei 1610cm$^{-1}$ und auch die Schulter bei 1700cm$^{-1}$ sind noch kleine Restabsorptionen der organischen Substanz, die ab 500°C nicht mehr auftreten.

Bei weiterer Temperaturerhöhung werden ab etwa 600°C in immer stärkerem Maße OH-Gruppen von der Oberfläche abgegeben,

wobei Lücken entstehen, die unvollständig koordiniertes Ti zurücklassen[108, 111, 113]. Nach Barbanel et al.[132] treten dabei $Ti^{3+}$-Ionen in verstärktem Maße auf, wenn eine Probe bei etwa 700°C im Vakuum behandelt wird. Das konnte durch Leitfähigkeits- und Halleffekt-Messungen an der Oberfläche bewiesen werden[108]. Die Oberfläche ist jetzt zu einer Donoroberfläche geworden und zum Beispiel in der Lage, Perylen zu ionisieren[113].

Ein Auftreten von $Ti^{3+}$-Ionen in $TiO_2$ muß eine Verfärbung der Probe zur Folge haben. Tatsächlich wurden die in dieser Arbeit beschriebenen Proben oberhalb 600°C grau. Deshalb wurde ab 600°C nicht mehr im Vakuum erhitzt, sondern im Sauerstoffstrom. Danach blieben die Proben weiß bis hellgelb. Wie Kurve f zeigt, spielt das fehlende Vakuum bei diesen Temperaturen offenbar keine große Rolle. Die Oberfläche hat sich gegenüber der Behandlung bei 500°C im Vakuum nicht sichtbar verändert. Erst bei 900°C im Sauerstoffstrom ändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen den Banden bei 3700 und 3430cm$^{-1}$ merklich. Nach drei Stunden solcher Behandlung ist die Bande bei 3430cm$^{-1}$ noch deutlich zu sehen; erst nach 24 Stunden unter diesen scharfen Bedingungen sind fast nur noch freie OH-Gruppen vorhanden.

6.2.2 Thermischer Abbau mit Probe II

Die für Probe I gefundenen Ergebnisse gelten im Prinzip auch für Probe II. Die Veränderungen der $\nu$-OH-Schwingungen sind jedoch bei dieser Probe noch auffälliger. Die Abbildungen Nr. 20 a-g zeigen die Schwingungsspektren dieser Rutilprobe nach thermischer Behandlung im Vakuum - bei Kurve g im Sauerstoffstrom - bis 700°C. Für die $\delta$-HOH-Schwingung gilt das gleiche wie bei Probe I.

Bei der Ausgangssubstanz, gelagert bei 25°C, zeigt sich nur eine sehr starke Absorptionsbande bei 3420cm$^{-1}$, die mit steigender Temperatur deutlich kleiner und schmaler wird. Schon bei 200°C ist der Gehalt an oberflächlich adsorbiertem Wasser so niedrig geworden, daß sich $\nu$-OH-Schwingungen bei 3700cm$^{-1}$ andeuten. Bei 400°C hat sich eine sehr scharfe Bande mit einem Maximum bei 3650cm$^{-1}$ ausgebildet, die bei einer Temperatursteigerung um weitere 100°C stark an Intensität zunimmt und jetzt auch eine Schulter bei 3670cm$^{-1}$ und außerdem noch eine schwache Bande bei 3720cm$^{-1}$ zeigt. Diese drei Absorptionen liegen exakt bei den gleichen Wellenzahlen, wie sie auch Gonzales und Munuera[111] angeben. Ab 500°C wird die Schwingungsbande bei 3420cm$^{-1}$ wieder etwas breiter. Auch $\delta$-HOH, ab 500°C zu erkennen, wird von 500°C nach 700°C stärker. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß der Sauerstoff beim Überleiten über den Rutil mit $Ti^{3+}$-Ionen an der Oberfläche unter Aufnahme von zwei Elektronen, die bei der Bildung von Sauerstofflücken im Gitter zurückgeblieben

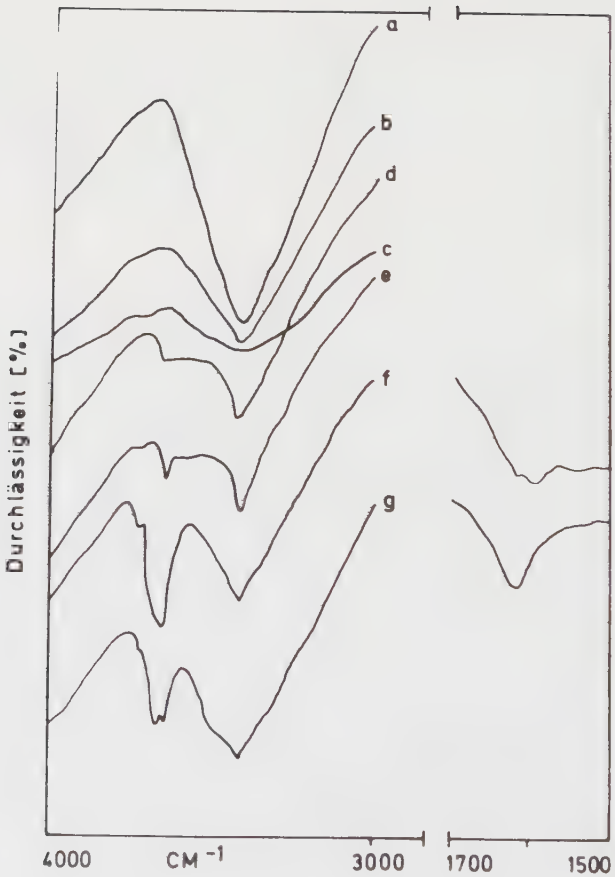



Abb. 20 a-g: Thermischer Abbau von Rutil, Probe II, bei 0,1 bar
a = 25°C, b = 100°C, c = 200°C, d = 300°C, e = 400°C, f = 500°C, g = 700°C, $O_2$-Strom

sind[132] und so die Oberfläche zu einer Donoroberfläche gemacht haben, als $O^{2-}$ adsorbiert und damit die Rutiloberfläche in gewissen Grenzen reaktiviert wird. Solche $O^{2-}$-Spezies ziehen begierig Wasser an, das in Spuren vielleicht doch während der Preßlingspraeparation aufgenommen wurde.

## 6.3 Diskussion der Ergebnisse

Das Infrarotspektrum von Brookit wurde aufgenommen in CsJ und KBr und von einem Mikropreßling aus reiner Probensubstanz ohne Einbettungsmittel. Zwei getrennte Absorptionsmaxima bei 3680 und 3640cm$^{-1}$ im Spektrum des Mikropreßlings zeigen die Anwesenheit zweier unterschiedlich stark an die Oberfläche gebundener OH-Gruppen schon bei Zimmertemperatur. Ein thermischer Wasserabbau an Brookit müßte Ähnlichkeiten oder Differenzen mit den Oberflächen von Anatas und Rutil zeigen können. Eine solche Versuchsreihe ist in Vorbereitung.

Das Spektrum des Brookits ist im Bereich der Ti-O-Schwingungen bandenreicher als die von Rutil und Anatas. Eine Zuordnung der einzelnen Absorptionen zu bestimmten Schwingungstypen kann noch nicht erfolgen, zumal solche Zuordnungen nicht einmal an Rutil zweifelsfrei gelungen sind.

Der thermische Wasserabbau an zwei verschiedenen Rutilproben hat gezeigt, daß im IR-Spektrum des Rutils ebenso wie in denen des Brookits und Anatas, zwei, in einem Fall sogar drei ν-OH-Absorptionsbanden auftreten, die von unverbrückten OH-Gruppen verursacht werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Rutil und Anatas, wie er von Yates[115] gefunden wurde, konnte nicht bestätigt werden. Im Unterschied zu den Rutilpraeparaten anderer Autoren hielten die beiden hier zur Verfügung stehenden Proben Wasser sehr viel länger zurück,was an einer unterschiedlichen Herstellungsart und Nachbehandlung der Proben liegen könnte.

Bisher sind noch keine IR-spektroskopischen Untersuchungen an hydrothermal dargestellten Rutil- oder Anatasproben vorgenommen worden. Es wäre interessant, solche Untersuchungen durchzuführen, da man mit der Hydrothermaltechnik äußerst reine Substanzen bekommt und außerdem mehr über den Einbau von Wasser in die Kristallformationen bei der Synthese aus wäßrigen Lösungen unter hohem Druck aussagen könnte. Möglicherweise ließen sich nach solchen Untersuchungen nähere Aussagen machen über den Einfluß verschiedener Darstellungsverfahren auf die physikalischen Eigenschaften des $TiO_2$, die ja zu einem nicht geringen Teil vom Wassergehalt und von der Bindung des Wassers abhängen.

## 7. Synthese von Oxiden des niederwertigen Titans

Titanmetall ist in der Lage, Wasserstoff bis zur Zusammensetzung $TiH_2$ reversibel aufzunehmen[133]. Bei etwa 1000°C ist unter Normaldruck der Wasserstoff vollständig abgegeben. Bei der hydrothermalen Synthese kann man Reaktionen nach dem Schema

$$TiH_2 + X\ H_2O \rightleftharpoons TiO_x + (1 + x)\ H_2 \qquad (1)$$

erwarten. Dabei muß man die Versuchsbedingungen so vorgeben, daß der entstehende $H_2$- Partialdruck das Gleichgewicht der Reaktion

$$TiH_2 \rightleftharpoons Ti + H_2 \qquad (2)$$

nicht zu weit nach links verschiebt.

Nach diesen Überlegungen sollten relativ hohe Temperaturen und möglichst niedrige Drücke die Reaktion (1) möglich machen.

Als reaktionsfähiges Ausgangsmaterial stand für erste Versuche,die nur orientierenden Charakter haben sollten, ein Titanhydrid der Firma Schuchardt mit einem analytisch bestimmten Wasserstoffgehalt von 3,67 % $\hat{=}$ $TiH_{1,82}$ und einer Korngröße von 60 µ (Herstellerangabe) zur Verfügung.

Die Versuche im Silberrohr mit einem Temperaturgradienten der Richtung $\Delta T = T_2 \longrightarrow T_1$ zeigten, daß Reaktionen nach

der Gleichung (1) schon nach wenigen Tagen abgelaufen waren. Als Reaktionsprodukte konnten folgende Titan-Sauerstoffverbindungen röntgenographisch identifiziert werden:

$Ti_2O$, TiO (Tieftemperaturmodifikation), TiO(NaCl-Typ), $Ti_2O_3$, einige Magnéli -Phasen sowie $TiO_2$ (Rutil und Anatas)

Außerdem entstanden in einem Fall blauschwarze Nadeln, die bisher nicht identifiziert werden konnten.

Nach mehreren Versuchen war noch unumgesetztes Titanhydrid neben den Reaktionsprodukten vorhanden. Mikroskopisch war es oft möglich, nebeneinander auftretende Phasen zu trennen und damit die röntgenographische Identifizierung zu erleichtern und sicher zu gestalten.

In den bisherigen Versuchen ist es nur gelungen, mehrere Titanoxide nebeneinander zu erhalten, ohne daß es schon möglich wäre, eindeutige Abhängigkeiten der Bildung bestimmter Phasen von Druck, Temperatur und Versuchsdauer zu beschreiben. Eine wesentliche Rolle bei der Reaktion (1) scheint die Intensität des Kontaktes der Probensubstanz mit dem Lösungsmittel zu spielen, da oft beobachtet wurde, daß an der Spitze des Bodenkörpers die Reaktion bis zum $TiO_2$ geführt hatte, während im Innern des nach dem Versuch fest zusammenhaftenden Probenmaterials noch Oxide von niederwertigem Titan vorlagen. Die ungleichmäßige Durchmischung des Ausgangsmaterials mit dem Lösungsmittel - hervorgerufen durch zu engen Reaktionsraum und schlechte Löslichkeit des Titan-

hydrids und daraus folgendem schlechten Transport - mag auch der Grund dafür gewesen sein, daß stöchiometrische Ansätze nach (1) nicht zu den gewünschten Oxiden des niederwertigen Titans führten sondern z.B. zu einem Gemisch aus Titanhydrid und Titandioxid. In einem Fall war in dem quer zerbrochenen Stück des Probenkörpers eine sehr deutliche Schichtung der einzelnen Oxide zu beobachten mit Farben zwischen dunkelblau und weiß, wobei $Ti_2O$ ganz innen im Kern und $TiO_2$ außen angeordnet war. Dieser Befund könnte darauf hinweisen, daß die Bildung der verschiedenen Oxide zeitabhängig ist wenn man voraussetzt, daß kein Substanztransport stattgefunden hat sondern nur eine Diffusion des abgegebenen Wasserstoffs durch die Substanz nach außen.

Die Tieftemperaturmodifikation des TiO konnte röntgenographisch eindeutig neben anderen Oxiden identifiziert werden. Somit konnte diese TiO-Modifikation entgegen den Angaben von Roy u. White[53] hydrothermal dargestellt werden. Tabelle Nr. 7 zeigt die gefundenen d-Werte und Intensitäten dieser Modifikation im Vergleich zur ASTM-Karte Nr. 9-240.

Es war nicht zu erwarten, daß sich unter den für die Bildung der Oxide des niederwertigen Titans nötigen Versuchsbedingungen Brookit bildet (siehe Kapitel 5.3.2, Abb. Nr. 14). Unter den für die Brookitbildung nötigen hohen

| d-Werte gefunden | I | d-Werte ASTM-Kartei | I |
|---|---|---|---|
| 5.62 | vw | 5,59 | w |
| 4.45 | vw | 4.44 | w |
| | | 4.13 | w |
| 3.75 | w | 3.75 | m |
| 3.31 | w | 3.31 | st |
| 2.95 | w | 2.95 | m |
| 2.79 | w | 2.79 | m |
| | | 2.77 | m |
| | | 2.44 | w |
| | | 2.41 | st |
| 2.39 | st | 2.39 | st |
| 2.22 | w | | |
| 2.15 | w | | |
| 2.08 | st | 2.09 | st |
| 2.06 | st | 2.06 | vst |
| | | 1.70 | w |
| | | 1.66 | w |
| | | 1.63 | w |
| | | 1.62 | w |
| | | 1.51 | w |
| 1.47 | m | 1.48 | m |
| 1.46 | st | 1.46 | vst |
| 1.26 | m | | |

Tabelle Nr. 7: Vergleich der d-Werte und geschätzten Intensitäten der hydrothermal dargestellten Tieftemperaturmodifikation des TiO mit den Werten der ASTM-Kartei Nr. 9-240

Drücken reagierte das $TiH_x$ nicht mit dem Wasser. Eine Synthese von Brookit mit Titanhydrid als reaktionsfähiger Ausgangssubstanz und Wasser als Lösungsmittel erscheint demnach nicht möglich.

## 8. Zusammenfassung

Brookit, eine der drei Titandioxidmodifikationen, wurde auf hydrothermalem Wege synthetisch dargestellt.

Die Stabilitätsgebiete von Rutil, Anatas und Brookit sind in Abhängigkeit von Druck und Temperatur mit und ohne Mineralisatoren untersucht worden. Ein Phasendiagramm der Stabilitätsgebiete im wäßrigen Medium wird angegeben und diskutiert.

Natriumionen begünstigen die Kristallisation des Brookits aus amorphem $TiO_2$, Fluorid fördert den Transport von Substanz und beschleunigt die Kristallisation.

0,01 mm große, säulenförmige Kristalle von Brookit wachsen aus amorphem $TiO_2$ in Gegenwart von NaF und NaOH als Mineralisatoren. Die Gitterkonstanten solchen Brookits stimmen nach Guinier-Aufnahmen mit denen des natürlichen Brookits überein.

Brookit ist keine $Na^+$-stabilisierte Form des $TiO_2$.

Infrarotspektren von Brookit werden angegeben und im Vergleich zu denen von Rutil und Anatas diskutiert.

Ein thermischer Wasserabbau an zwei Rutilproben zeigt, daß die Oberflächen von Rutil, Anatas und Brookit sehr ähnliches Verhalten gegenüber adsorbiertem Wasser zeigen.

Titanhydrid kann hydrothermal mit Wasser als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden. Es entstehen, wahrscheinlich intermediär, Oxide des niederwertigen Titans.

LITERATURVERZEICHNIS


1) E. Schwarzmann — Dissertation Universität Göttingen 1956.
O. Glemser, E. Schwarzmann — Angew. Chem. 68 (1956) 791.

2)

3) H. Inozuka — J. Amer. Ceram. Soc. Abstr. 32 (1949) 194

4) H. Bach — Naturwissenschaften, 51 (1964) 10

5) J. Keesmann — Z. anorg. allgem. Chem. 346 (1966) 30-43

6) H. Knoll, U. Kühnhold — Naturwissenschaften 44 (1957) 394

7) H. Knoll — Naturwissenschaften 48 (1961) 601

8) H. Knoll — Naturwissenschaften 50 (1963) 546

9) H. Knoll — Angew. Chem. 76 (1964) 592

10) E.M. Gladrow, H.G. Ellert — Chem. Zbl. (1962) 10013; J. Chem. Engng. Data 6 (1961) 318

11) H. De Senaramount — Ann. Chem. et Phys. 32 (1951) 129

12) J.W. Cobble — Science 152 (1966) 1479

13) A.N. Christensen — Rev. Chim.Min 6 (1969) 1187

14) A.J. Ellis, W.S. Fyfe — Revs. Pure Appl. Chem. 7 (1957) 261

15) C.E. Ford — J. Phys. E. 5 (1972) 457

16) E.U. Franck — Angew. Chem. 73 (1961) 309

17) E.U. Franck — Pure Appl. Chem. 24 (1970) 13

18) O. Glemser, U. Stöcker, H.G. Wendlandt — Ber. Bunsenges. 70 (1966), 1129

19) T. Grindley, J.E. Lind jr. — J. Chem. Phys. 54 (1971) 3983

20) H.C. Hegelson — Am. J. Sci. 267 (1969) 729

| | | |
|---|---|---|
| 21) | N.B. Keevil | J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 841 |
| 22) | G.C. Kennedy | Am. J. Sci 248 (1950) 540 |
| 23) | R.A. Laudise, B.S., Ph. D. u. E.D. Kolb | Endeavour XXVIII 105 (1969) 114 |
| 24) | W.T. Holser | J. Phys. Chem. 58 (1954) 316 |
| 25) | J. Liebertz | Chem. Ing.-Techn. 37 (1965) 830<br>41 (1969) 1231 |
| 26) | A.N. Lobacher | Consultants. New York N.Y. 1971<br>153 pp. |
| 27) | S. Maier, E.U. Franck | Ber. Bunsenges. 70 (1966) 639 |
| 28) | R. Mosebach | Chemiker Zeitung 79 (1955) 583 |
| 29) | R. Nacken | Chemiker Zeitung 74 (1950) 745 |
| 30) | A. Neuhaus | Chem. Ing. Techn. 28 (1956) 350 |
| 31) | A. Rabenau, H. Rau | Philips Techn. Rdsch. 30<br>(1969/70) 53 |
| 32) | H. Rau, A. Rabenau | J. Phys. Chem. Neue Folge 53 (1967)<br>155 |
| 33) | H. Rau, A. Rabenau | Mat. Res. Bull 2 (1967) 155 |
| 34) | H. Rau, A. Rabenau | Solid State Comm. 5 (1967) 331 |
| 35) | H. Rau, J. Liebertz | Chem. Ing. Techn. 43 (1971) 303 |
| 36) | H. Rau, R.T.M. Kutty | Ber. Bunsenges. 76 Nr. 7 (1972) 645 |
| 37) | R. Roy, W.B. White | J. Cryst. Growth (3-4) (1968) 33 |
| 38) | K. Tödheide | Ber. Bunsenges. 70 (1966) 1022 |
| 39) | R.A. Laudise | Progress in Inorg. Chem. 3 (1962) 1 |
| 40) | R.A. Laudise, J.W. Nielsen | Solid State Phys. 12 (1961) 149 |
| 41) | Akarlow u. Oshry | J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 2846 |

42) Ullmann — Enzyklopädie d. tech. Chemie Bd. 18, 1968, S. 405

43) K. Sigwart — Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 7 (1936) 125

44) E.U. Franck — Z. Phys. Chem. N.F. 8 (1956) 92, 107, 192

45) H. Schäfer — Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962

46) A.S. Quist, W.L. Marshall — J. physic. Chem. 69 (1965) 3165

47) Wyman — Phys. Rev. 35 (1930) 623

48) A.A. Noyes, Y. Kato — Carnegie Inst. of Washington Public. 63 (1907) 153

49) O.W. Flörke — Fortschr. Mineralog. 32 (1953) 33

50) P. Ehrlich — Z. f. Elektrochem. 45 (1939) 362

51) R.C. De Vries R. Roy — Am. Ceram.Soc. Bull. 33 (1954) 370

52) P.G. Wahlbeck, P.W. Giller — J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 180

53) R. Roy W.B. White — J. Cryst. Growth, 13/14 (1972) 78-83

54) M.L. Harvill — Diss. Abstr. B 27 (9) (1967) 3246

55) V.A. Kuznetsov, V.V. Panteleev — Soviet Physics-Cryst. 10 (3) (1965) 369

56) E. Waesch — Krist. Tech. 7 1-3 (1972) 187-195

57) S.P. Denker — Propr. Thermodyn. Phys. Struct. des Derives Semi-Metalligues 157 (1967) 474-482

58) S. Andersson — Arkiv för Kemi 15 Nr. 21 (1960) 247-252

59) S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli — Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1641-1652

60) E.S. Bumps, H.D. Kessler, M. Hansen — Trans. Am. Soc. Metals 45 (1953) 1008

61) D. Watanabe et al. Acta Cryst. 23 (1967) 307

62) T.B. Reed, R.E. Fahey, J.M. Honig — Mater Res. Bull. 2 (1967) 561

63) S. Asbrink, A. Magnéli — Acta Chem. Scand 11 (1957) 1606

64) A.A. Rusakov, G.S. Zhdanov — Doklady Akad. Nauk SSSR 77 (1951) 411

65) H. Iwasaki, N.F.H. Bright, J.F. Rowland — J. Less. Comm. Metals 17 (1969) 99

66) R.E. Loehman, J.M. Honig und C.N.R. Rao, S. Randams — J. Solid State Chem. 3 (1971) 83-88

67) S. Asbrink, A. Magnéli — Acta Cryst. 12 (1959) 575

68) L.K. Keys, L.N. Muley — Phys. Rev. 154 (1967) 453

69) S. Andersson, A. Magnéli — Die Naturwissenschaften 21 (1956) 495

70) A. Magnéli — Acta Cryst. 6 (1953) 495

71) G. Anderson — Acta Chem. Scand 8 (1954) 1599

72) R.F. Bartholomew, W.B. White — J. Cryst. Growth 6 (1970) 249

73) R.F. Bartholomew, D.R. Frankl — Phys. Rev. 187 (1969) 828

74) S. Andersson, L. Jahnberg — Arkiv för Kemi 21 (39) (1963) 413-425

75) J.S. Anderson, R. Burch — J. Phys. Chem. Sd. 32 (1971) 923-926

76) L.A. Bursill, B.G. Hyde — Acta Cryst. B 27 (1971) 210

77) R. Weyl — Z. Krist. 111 (1959) 401-420

78) W.H. Baur — Acta Cryst. 14 (1961) 214

79) P.Y. Simons, F. Dachille — Acta Cryst. 23 (1967) 334

80) L. Pauling, J.H. Sturdivant — Z. Krist. 68 (1928) 239-256

81) D.T. Cromer, K. Herrington — J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4708

82) W.H. Baur — Acta Cryst. 9 (1956) 515

83) C. Legrand, J. Delville — Compt. Rend. 236 (1953) 944

84) P. Pascal — Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome IX, Masson, Paris, 1963

85) M. Horn, C.F. Schwerdtfeger — Z. Krist. 136 (1972) 273-282

86) S.R. Yoganarasimhan, C.N.R. Rao — Anal. Chem. 32 (1960)

87) J.C. Jamieson — private Mitteilung an 54

88) N.A. Bendeliany, S.V. Popova, L.F. Vereshchagin — Geokhimiya (1966) 499

89) C.N.R. Rao, M.P. Lewis — Current Sci. (India) 29 No. 2 (1960) 52

90) C.N.R. Rao, A.G. Turner, J.M. Honig — Phys. Chem. Sol. 11 (1959), 173-175

91) C.N.R. Rao — Can. J. Chem. 39 (1961) 498-500

92) R.D. Shannon — Nucl. Sci. Abstr. 18 (1964) 4717

93) F.W. Vahldiek — J. Less. Comm. Met. 11 (2) (1966) 99-110

94) A. Suzuki, Y. Kotera — Bull. Chem. Soc. Jap. 35 (1962) 1353-1357

95) J.C. Jamieson, B. Olinger — Amer. Mineral. 54 (1969) 1477-1482

96) A.M. Rubinshtein, S.G. Kulikov — Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. (N. 1950) p. 84; (1951) p. 133

97) G.F. Hüttig, K. Kosterhon — Kolloid Zh. 89 (1939) 202

98) C.N.R. Rao, S.R. Yoganarasimhan, P.A. Faeth — Frans. Farad. Soc. 57 (1961) 504-510

99) Kronos Leitfaden — Kölnische Verlagsdruckerei GmbH, Köln, 1967

100) R.J.H. Clark — The Chemistry of Titanium and Vanadium, Verlag Elsevier, 1968, S. 270-271

101) F.A. Grant — Rev. Mod. Phys. 31 (1959) 646

102) D.C. Cronemeyer — Phys. Rev. 87 (1952) 876; 113 (1959) 1222

103) J. Mohn — Privatmitteilung

104) G. Steveling — Privatmitteilung

105) F.A. Cotton, G. Wilkinson — Anorg. Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie 1974

106) S.R. Yoganarasimhan — Ind. J. Chem. 1 (1963) 360-361

107) L.G. Ganichenko, V.F. Kiselev, V.V. Murina — Kinetika Kataliz, 2 No. 6 (1961) 877 - 886

108) T. Iwaki — Bull. Chem. Soc. Jap. 46 (1973) 1631-1638

109) T. Iwaki, M. Miura — Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (1971) 1754-1758

110) T. Iwaki, M. Miura, — J. Sci. Hir. Univ. A II, 31 (3) (1967) 209

111) F. Gonzales, G. Munuera — Rev. Chim. Miner. 7 (1970) 1021

112) P. Jackson, G.D. Parfitt — J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 68 (1972)

113) M. Primet, P. Pichat, M.V. Mathieu — J. Phys. Chem. 75 (9) (1971) 1216

114) M. Primet, P. Pichat, M.V. Mathieu — Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, Ser. AB. 267 B (16) (1968) 799-802

115) D.J.C. Yates — Y. Phys. Chem. 65 (1961) 746-53

116) Yu. Ya. Bobyrenko, Yu.D. Dolmatov, M.J. Bragina — Zhurnal Prikladnoi Khimii, 43 (5) (1970) 1152-1155

117) H. Knoezinger — Z. Phys. Chem. 69 (1970) 108-112

118) Yu.D. Dolmatov, G.L. Rogachevskaya — Zhurnal Prikladnoi Khimii 46 (1973) 964

119) G.D. Chukin, S.V. Khrustaleva — Zh. Fiz. Khim. 47 (No. 8 (1973)

120) H. Siebert — Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, N.Y., 1966, S. 92

121) M. van Thiel, E.D.Becker, G.C. Pimentel — J. Chem. Phys. 27 (1957) 486

122) F.A. Miller, C.H. Wilkins — Anal. Chem. 24 (1952) 1253

123) N.T. McDevitt, W.L. Baun — Spectrochim. Acta, 20 (5) (1964) 799-808

124) W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Kleinman, L.E. Howarth — Phys. Rev. 126 (1962) 1710

125) D.M. Eagles — J. Phys. Chem. Sol. 25 (1964) 1243

126) D. Krishnamurti — Proc. Indian Acad. Sci. 55A (1962) 522

127) S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen — Phys. Rev. 154 (1967) 522

128) R.S. Krishnan, J.P. Russel — Brit. J. Appl. Phys. 17 (1966)

129) F. Matossi — Z. Phys. 173 (1963) 1-4

130) K. Jishi, Yu. Shiro, H. Murata — J. Sci. Hir. Univ. Sev. A-II, 32 No. 2 (1968) 277-290

131) Little — Infrared Spectra of Adsorbed Species Academic Press London und New York, N.Y., 1966

132) V.J. Barbanel, V.N. Bogomolov, S.A. Borodini — Fiz. Tverd. Tela 11 (1969) 537

133) A.D. McQuillan, M.K.McQuillan — Titanium, Butterworths, London, 1956

Veröffentlichungen:

1. E. Schwarzmann, K.-H. Ognibeni, J. Haase
Z. Naturforsch. 26 b, 851-852 (1971)

2. E. Schwarzmann, K.-H. Ognibeni
Z. Naturforsch. 29 b, 435 (1974)

## LEBENSLAUF

Karl-Heinz Ognibeni
geboren am 18.4.1946 in Osterode/Harz

Eltern: Karl-Heinz Ognibeni, Prokurist
Else Ognibeni, geb. Winter

Ausbildung:

| | |
|---|---|
| 1952-1956 | Volksschule in Osterode/Harz |
| 1956-1966 | Gymnasium in Osterode/Harz |
| Februar 1966 | Reifeprüfung |
| Mai 1966-<br>Januar 1970 | Studium der Chemie an der Technischen Universität Clausthal |
| Februar 1969 | Vordiplom |
| Februar 1970-<br>Februar 1971 | Anfertigung der Diplomarbeit am Anorg.-Chem. Institut der Universität Göttingen (Prof. Dr. E. Schwarzmann) |
| Februar 1971 | Hauptdiplom-Prüfung in Chemie |
| März 1971-<br>Juni 1974 | Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Anorg.-Chem. Institut der Universität Göttingen (Prof. Dr. E. Schwarzmann) |
| Oktober 1971 | Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle |
| April 1972 | Übernahme in das Beamtenverhältnis auf Widerruf |

| | |
|---|---|
| Akademische Lehrer: | Brehler, Bues, Gundermann, Hauffe, Mayer, Rehage, Schneider, Schöllkopf, Schwarzmann, Süsse, Wagner |